



UNIVERSITAT_{DE}
BARCELONA

Estudi de la digestió anaeròbica en una i dues fases dels residus ramaders: estudi en planta pilot d'un sistema en dues fases

Ricard Torres i Castillo



Aquesta tesi doctoral està subjecta a la llicència **Reconeixement 4.0. Espanya de Creative Commons.**

Esta tesis doctoral está sujeta a la licencia **Reconocimiento 4.0. España de Creative Commons.**

This doctoral thesis is licensed under the **Creative Commons Attribution 4.0. Spain License.**

UNIVERSITAT DE BARCELONA

DIVISIÓ DE CIÈNCIES EXPERIMENTALS I MATEMÀTIQUES

FACULTAT DE QUÍMICA

DEPARTAMENT D'ENGINYERIA QUÍMICA I METALLÚRGIA

**ESTUDI DE LA DIGESTIÓ ANAERÒBICA
EN UNA I DUES FASES DELS RESIDUS
RAMADERS. ESTUDI EN PLANTA PILOT
D'UN SISTEMA EN DUES FASES**

(I)

Memòria que, per a optar al grau de Doctor
en Ciències Químiques, presenta:

RICARD TORRES I CASTILLO

Barcelona, Setembre de 1992



UNIVERSITAT DE BARCELONA
Divisió de Ciències Experimentals
i Matemàtiques
Facultat de Química

DEPARTAMENT D'ENGINYERIA QUÍMICA
I METAL·LÚRGIA

JOAN MATA I ÀLVAREZ, PROFESSOR TITULAR DEL DEPARTAMENT D'ENGINYERIA QUÍMICA I METAL·LÚRGIA DE LA FACULTAT DE QUÍMICA DE LA UNIVERSITAT DE BARCELONA,



CERTIFICO:

Que el llicenciat en Ciències Químiques RICARD TORRES I CASTILLO ha realitzat en els laboratoris del Departament d'Enginyeria Química i Metallúrgia de la Facultat de Química de la Universitat de Barcelona, i sota la meva direcció, el treball que amb el títol "ESTUDI DE LA DIGESTIÓ ANAERÒBICA EN UNA I DUES FASES DELS RESIDUS RAMADERS. ESTUDI EN PLANTA PILOT D'UN SISTEMA EN DUES FASES" presenta en aquesta memòria que constitueix la seva Tesi per a optar al grau de Doctor en Ciències Químiques.

I per a que consti al efectes oportuns, presento davant la Facultat de Química de la Universitat de Barcelona l'esmentada Tesi, signant el present certificat en Barcelona a trenta de setembre de mil noucents noranta dos.

Vist i plau
Director del Departament
José Costa López

Joan Mata i Àlvarez

... Excepte els nens (que encara no saben prou com evitar les preguntes importants), pocs de nosaltres dediquem gaire estona a preguntar-nos perquè la natura és com és; ... o si hi ha límits últims a allò que els humans podem conèixer. Fins i tot hi ha nens, i n'he conegut alguns, que voldrien saber quina és la peça més petita de la matèria;

(Carl Sagan (1989), en la introducció que fa a: **Història del temps, Stephen W. Hawking**)

A la memòria de la meva mare, Carme, que no ha pogut veure realitzat aquest somni, i a la meva esposa, Rosa, que tant ha collaborat.

Aquest treball ha estat realitzat en el Departament d'Enginyeria Química i Metallúrgia de la Facultat de Química de la Universitat de Barcelona, sota la direcció del professor Dr. Joan Mata i Àlvarez, cap de la línia d'investigació biotecnològica, i a qui vull expressar el meu agraïment per la seva col·laboració i valuosos consells. Així mateix vull manifestar el meu agraïment al Catedràtic Dr. José Costa López pels medis posats al meu abast i les facilitats concedides, que han minimitzat les dificultats presentades. També desitjo agrair al professor Dr. Claudi Mans i Teixidó la seva col·laboració lingüística.

D'aquí estant, també vull expressar el meu agraïment a tots els companys del Departament per llur incondicional col·laboració, i en especial als Drs. Pere Llabrés i Luengo i Àngel Martínez i Vitúrtia, companys de línia de recerca que m'han tramès les seves experiències.

També vull expressar el meu agraïment als companys del Servei de Microanàlisi de la Universitat de Barcelona, Dr. Isidre Casals i Dra. M^a Rosa Fuster, així com al Dr. Josep Saña i al Sr. Pere Pérez de l'Escola Universitària d'Enginyeria Tècnica Agrícola i d'Especialitats Agropequàries de Barcelona, i al Sr. Albert Mitjà i Sra. Teresa Aragonès de la Direcció General d'Energia del Departament d'Indústria i Energia de la Generalitat de Catalunya. D'igual manera a MILLIPORE IBÉRICA de Barcelona. Tots ells han ajudat a fer més fàcil la tasca analítica.

Finalment, vull agrair a DIANA Sociedad Española de Piensos, a la Família Pou de Sant Cugat del Vallès, a Catalana de Gas i Electricitat, i a l'Excm. Ajuntament de Masquefa llur aportació d'inòcul, sense la qual aquest treball no s'hagués pogut realitzar.

0. ÍNDEX

	pàgina
1. RESUM	1
2. INTRODUCCIÓ	4
2.1. Residus agrícoles i ramaders	5
2.1.1. Aprofitament dels residus	6
2.2. Digestió anaeròbica	13
2.2.1. Descripció del procés	20
2.2.1.1. Hidròlisi de bio-polímers	21
2.2.1.2. Fermentació acidogènica i oxidació acidogènica β -anaeròbica	25
2.2.1.3. Oxidació acetogènica anaeròbica dels intermediaris	28
2.2.1.4. Metanogènesi	31
2.2.1.4.1. Descarboxilació metanogènica de l'acetat	33
2.2.1.4.2. Oxidació metanogènica de $1'H_2$	38
2.2.1.4.3. Degradació metilotròfica	41
2.2.2. Tipus de residus a digerir	42
2.2.3. Factors que influencien la digestió anaeròbica	45
2.2.3.1. Influència de la temperatura	45
2.2.3.2. Influència dels temps de retenció	51
2.2.3.3. Influència dels AGV i del pH	53
2.2.3.4. Influència de la velocitat de càrrega (o d'alimentació) i del contingut en sòlids de l'aliment	56
2.2.3.5. Influència del substrat i del co-substrat	58
2.2.3.6. Influència dels pre-tractaments	61
2.2.3.7. Influència dels inhibidors i/o tòxics.	64
2.2.3.7.1. Influència del nitrogen amoniacal	73
2.2.3.8. Influència dels nutrients	75
2.2.3.8.1. Influència del fòsfor	79
2.2.3.8.2. Influència del sofre	80
2.2.4. Tipus de digestors aplicats a la digestió anaeròbica	82
2.2.4.1. Estany anaeròbic	85
2.2.4.2. Abocador	85
2.2.4.3. Digestor tipus tanc agitat	87

2.2.4.4.	Digestor de flòculs recirculats	89
2.2.4.5.	Digestor de llit fix	91
2.2.4.6.	Digestors de llit fluïditzat i de llit expandit	99
2.2.4.7.	Digestor de llit mòbil	103
2.2.4.8.	Digestor de llit recirculat	105
2.2.4.9.	Digestor UASB (Upflow Anaerobic Sludge Blanket)	106
2.2.4.10.	Digestor UASBF	114
2.2.4.11.	Digestor amb deflectors	117
2.2.4.12.	Formació i evolució de la biopel·lícula en digestors de segona generació. Materials emprats	119
2.2.4.13.	Comparació entre diferents digestors.	126
2.2.5.	Tipus de processos aplicats a la digestió anaeròbica.	130
2.2.5.1.	Procés simple amb recirculació de lixiviat	132
2.2.5.2.	Procés en dues fases	134
2.3.	Rendibilitat de la digestió anaeròbica	144
2.3.1.	Biogàs	144
2.3.1.1.	Depuració del biogàs	148
2.3.2.	Residu digerit i efluent líquid	151
2.4.	Cinètica de la digestió anaeròbica	156
2.4.1.	Cinètica de Monod	160
2.4.2.	Cinètica de Monod amb inhibició del substrat o del producte	163
2.4.3.	Cinètica de primer ordre per al substrat	165
2.4.4.	Cinètica de primer ordre per al substrat i per a la biomassa	166
2.4.5.	Cinètica de Monod expandida (Cinètica de Contois)	168
2.4.6.	Cinètica de Hashimoto	169
2.4.7.	Cinètica per a digestors de pel·lícula	174
2.4.8.	Cinètiques per a processos en dues fases	175
3.	OBJECTIUS	180
4.	INSTALLACIÓ EXPERIMENTAL	182
4.1.	Procés en una fase amb recirculació de lixiviat	183
4.1.1.	Sistema digestor	183
4.1.2.	Sistema de recirculació del lixiviat	185

4.1.3.	Sistema calefactor	186
4.1.4.	Sistema de recollida i mesura del biogàs . .	186
4.2.	Procés en dues fases	187
4.2.1.	Sistema digestor	187
4.2.1.1.	Hidrolitzadors	188
4.2.1.2.	Metanitzadors	189
4.2.2.	Sistema de recirculació del lixiviat . . .	191
4.2.3.	Sistema calefactor	192
4.2.4.	Sistema de recollida i mesura del biogàs . .	192
4.3.	Procés d'hidròlisi aïllat	197
4.3.1.	Sistema hidrolitzador	197
4.3.2.	Sistema de recirculació del lixiviat . . .	198
4.3.3.	Sistema calefactor	198
4.3.4.	Sistema de recollida i mesura del biogàs . .	198
4.4.	Procés en dues fases a escala de planta pilot . . .	199
4.4.1.	Sistema digestor	199
4.4.1.1.	Hidrolitzador	199
4.4.1.2.	Dipòsti intermig	200
4.4.1.3.	Metanitzador	203
4.4.2.	Sistema de recirculació del lixiviat . . .	209
4.4.2.1.	Sistema de mesura del pH	210
4.4.2.2.	Sistema calefactor. Control i mesura de la temperatura	212
4.4.3.	Sistema de recollida i mesura del biogàs . .	213
5.	PROCEDIMENT EXPERIMENTAL	218
5.1.	Procés en una fase amb recirculació de lixiviat . .	219
5.1.1.	Elecció i caracterització del substrat i dels inòculs	219
5.1.2.	Posta en marxa dels digestors	221
5.1.3.	Seguiment de la digestió i anàlisis finals .	222
5.2.	Procés en dues fases a escala de laboratori	222
5.2.1.	Elecció i caracterització del substrat i dels inòculs	222
5.2.2.	Posta en marxa dels digestors	224
5.2.2.1.	Aclimatació de la flora metanogènica .	224
5.2.2.2.	Càrrega dels sistemes en dues fases .	228
5.2.3.	Seguiment de la digestió i anàlisis finals .	229
5.3.	Procés d'hidròlisi aïllat	231
5.3.1.	Elecció i caracterització del substrat i de l'inòcul	231

5.3.2.	Posta en marxa dels hidrolitzadors	232
5.3.3.	Seguiment de l'hidròlisi	234
5.4.	Procés en dues fases en planta pilot	234
5.4.1.	Elecció i caracterització del substrat i dels inòculs	235
5.4.2.	Posta en marxa de la planta	235
5.4.2.1.	Aclimatació de la flora metanogènica .	235
5.4.2.2.	Càrrega de l'hidrolitzador	236
5.4.3.	Seguiment de la digestió i anàlisis finals .	237
6.	RESULTATS I DISCUSSIÓ	238
6.1.	Sistemes en una fase amb recirculació de lixiviat .	239
6.1.1.	Seguiment del procés	239
6.1.1.1.	Producció de biogàs	239
6.1.1.2.	Nitrogen amoniacal (N_{am})	245
6.1.1.3.	pH	246
6.1.1.4.	Sòlids	249
6.1.1.5.	AGV	253
6.1.1.6.	Nitrogen total	253
6.1.2.	Balanç de matèria	255
6.1.3.	Cinètica del procés	260
6.1.3.1.	Càlcul de B_0	260
6.1.3.2.	Model cinètic	264
6.2.	Sistemes en dues fases	268
6.2.1.	Seguiment del procés	268
6.2.1.1.	Producció de biogàs	268
6.2.1.1.1.	Composició del biogàs	277
6.2.1.1.2.	Producció de metà	292
6.2.1.2.	Nitrogen amoniacal (N_{am})	299
6.2.1.3.	pH	300
6.2.1.4.	Sòlids	306
6.2.1.5.	AGV	315
6.2.1.6.	Nitrogen, Carboni i Sofre	323
6.2.2.	Balanç de matèria	327
6.2.2.1.	Balanç global de matèria	327
6.2.2.2.	Balanços parcials	328
6.2.3.	Cinètica del procés	331
6.2.3.1.	Model de primer ordre per al substrat.	334
6.2.3.2.	Model de Monod	335
6.2.3.2.1.	Programa per a l'ajust del model de Monod	336

6.2.3.2.2.	Ajust del model de Monod	343
6.2.3.3.	Model de Chen i Hashimoto.	344
6.2.3.3.1.	Programa per a l'ajust del model de Chen i Hashimoto	350
6.2.3.3.2.	Ajust del model de Chen i Hashimoto	350
6.2.3.4.	Comparació entre els tres models ajustats	356
6.2.3.5.	Paràmetres ajustats i cabal de recirculació	357
6.3.	Hidrolitzadors	362
6.3.1.	Seguiment del procés	363
6.3.1.1.	Producció de biogàs	363
6.3.1.2.	N_{total} , N_{am} , Carboni i pH	363
6.3.1.3.	Sòlids	365
6.3.1.4.	AGV	369
6.3.2.	Balanç de matèria	369
6.3.2.1.	Balanç global de matèria	369
6.3.2.2.	Balanços parcials	371
6.3.3.	Cinètica d'hidròlisi.	374
6.4.	Planta pilot	379
6.4.1.	Seguiment del procés	379
6.4.1.1.	Producció de biogàs	379
6.4.1.2.	pH i AGV	383
6.4.1.3.	Sòlids	383
6.4.2.	Estudi del perfil de temperatures en les dues fases	386
6.4.3.	Balanç de matèria	388
6.4.3.1.	Balanç global de matèria	388
6.4.3.2.	Balanços parcials	388
6.4.4.	Cinètica del procés	389
6.5.	Estudi del model cinètic en dues fases	393
6.5.1.	Balanç d'AGV en l'hidrolitzador	394
6.5.2.	Balanç d'AGV en el metanitzador	395
6.5.3.	Expressions dels balanços d'AGV	396
6.5.3.1.	Balanç de sòlids volàtils	396
6.5.3.2.	Concentració de microorganismes	397
6.5.3.3.	Expressions finals dels balanços	398
6.5.4.	Programa per a l'ajust del model de dues fases	398

6.5.5. Ajust del model per a digestors	
en dues fases	399
6.6. Residu sòlid	415
6.6.1. Estudi del valor agronòmic del	
residu digerit	416
7. CONCLUSIONS I RECOMANACIONS	419
7.1. Conclusions	420
7.2. Recomanacions	425
APÈNDIX A: MÈTODES D'ANÀLISI	A-1
APÈNDIX B: BIBLIOGRAFIA	B-1
APÈNDIX C: TAULES	C-1
APÈNDIX D: PROGRAMA	D-1
APÈNDIX E: NOMENCLATURA	E-1
APÈNDIX F: ÍNDEX DE FIGURES	F-1
APÈNDIX G: ÍNDEX DE TAULES	G-1

1. RESUM

El treball que aquí es presenta forma part d'una sèrie d'investigacions realitzades per aquest Departament en el camp de l'Enginyeria del Medi Ambient i es centra en l'estudi de la digestió anaeròbica de residus agrícoles.

Donat que aquest tipus de residus es produeixen en gran quantitat, i no s'aprofiten com seria desitjable, s'ha pensat que la digestió anaeròbica seria una solució per al seu tractament. A més, cal tenir en compte els avantatges que ofereix: balanç energètic favorable, reducció d'olors i gèrmens patògens, i possibilitat d'ús posterior del residu estabilitzat.

El present treball pot dividir-se en 5 parts. En la primera, s'ha procurat fer una anàlisi exhaustiva de la bibliografia existent respecte del tema de digestió anaeròbica i exposar-ne aquí els punts més significatius.

En la segona part s'han dissenyat els dispositius experimentals necessaris per a l'estudi de viabilitat de la digestió dels residus. Així, es dissenya un procés en una fase amb recirculació de lixiviat, i un altre en dues fases amb metanitzador tipus UASBF.

La tercera part consisteix en l'experimentació en cadascun dels processos variant paràmetres com temperatura i quantitat d'inòcul inicial, en el procés en una fase; o pH d'hidròlisi, humitat, i temps de retenció hidràulic, en el procés en dues fases.

Tot seguit, es procedeix a l'ajust de models cinètics a les dades experimentals. En el cas de la digestió en una fase ha estat suficient l'ajust d'un model de primer ordre. En el procés en dues fases s'han ajustat, a més, el model de Monod, el de Chen i Hashimoto, i un model que té present la separació de fases.

La cinquena part d'aquest treball consisteix en comparar ambdós sistemes, dissenyar una planta pilot (en dues fases), i experimentar en ella per a comprovar la bondat dels models ajustats.

Amb tot això, s'ha trobat que el potencial de metà proporcionat pel procés en dues fases (aproximadament $0.38 \text{ m}^3\text{CH}_4/\text{kgSV}_0$) és força superior al proporcionat pel procés en una fase amb recirculació de

lixiviat ($0.28 - 0.36 \text{ m}^3\text{CH}_4/\text{kgSV}_0$).

La hidròlisi del substrat s'ajusta força bé a un model de primer ordre, en el que la constant és funció del pH del medi. La metanogènesi s'ajusta a un model de Monod, on la constant de metanogènesi torna a ésser funció del pH. Finalment, la producció de metà considerant el procés global en dues fases com un tot s'ajusta al model de Chen i Hashimoto, les constants del qual depenen del temps de retenció hidràulic i de la humitat del procés.

Aquestes afirmacions han estat corroborades en el canvi d'escala; i a més, s'ha comprovat que les característiques del residu digerit milloren cara a un ús posterior al sòl com a adob o fertilitzant.

2. INTRODUCCIÓ

2.1. RESIDUS AGRÍCOLES I RAMADERS.

En primer lloc cal aclarir que el significat de la paraula "residu" pot variar àmpliament, ja que un material que en un moment donat pot considerar-se un residu, en un altre moment pot ésser considerat com un valuós subproducte.

Els residus de les produccions agrícoles són molt variats: palla, fulles, etc. Ara bé, molts d'ells tenen dues característiques comunes: baixa densitat i poder calorífic similar al de la fusta. A més, llur contingut en matèries cellulòsiques és força alt, i encara és més elevat el contingut hemi-cellulòsic. Tot això fa que els residus de les produccions agrícoles siguin un material prometedor per a ésser convertit en productes útils. Així, si Espanya produí, l'any 1981, al voltant de 37 milions de tones de residus de cultius vegetals (A. Soler et al., 1981), pel seu contingut energètic haguessin representat un 10 % del consum energètic nacional.

No fa gaire, el MOPU (1989) ha publicat les següents dades, sobre la quantitat de residus produïts a Espanya al llarg de l'any 1988:

<u>Tipus de residu</u>	<u>Milions de tones/any</u>
Miners	70.0
Ramaders	62.0
Agrícoles	35.0
D'escorxadors	30.0
Enderrocs	22.0
Forestals	17.0
Industrials inerts o assimilables a RSU	12.0
RSU (Residus Sòlids Urbans)	11.0
Llots depuradora	10.0
Industrials tòxics o peril·losos	1.8

Cal destacar la segona i tercera posició que ocupen, per ordre de producció, els residus ramaders i els agrícoles, que bàsicament estan constituïts per matèria orgànica; i per tant, poden ésser

tractats anaeròbicament. També és important la quantitat de RSU produïda, per bé que els materials inerts com vidre, metall, etc. constitueixen el 14 % d'aquesta.

La palla de cereal, junt a la brossa de camps fruiters, vinyes i camps de cultiu industrial com els de gira-sol o cotó, és un dels materials ligno-cellulòsics majoritàriament produït per l'agricultura moderna. Aquesta palla s'emptra, en moltes granges, per a escampar-la a manera de llit en els estables, fent així més còmoda l'operació de neteja, o bé s'emptra com a aliment animal. Quan s'utilitza per a formar el llit, en resulta una barreja de palla i excrement animal, anomenada jaç, que pel ramader sovint és un destorb i que en les granges es produeix en gran quantitat però que, en canvi, gaudeix d'un valor energètic elevat.

Els residus que el món agrícola aplica al camp poden dividir-se en residus orgànics (matèria orgànica descomponible), i inorgànics (emprats per les seves característiques químiques, per exemple com a nutrients i microelements).

Els residus ramaders consisteixen bàsicament en excrements animals, tot i que també estan formats per altres materials com ara la palla en els llits dels estables, etc. L'excrement animal per sí sol, però, no és una matèria que pugui definir-se d'una forma absoluta, ja que la seva composició ve influenciada per la dieta, sexe, i edat de l'animal; per les condicions climàtiques a les que estigui sotmès tant l'animal com el residu; per l'edat, mètode de recollecció i d'emmagatzematge del residu; i per la quantitat de matèria estranya afegida accidentalment o intencionadament (R. C. Loehr, 1969).

2.1.1. Aprofitament dels residus.

Les vies generals d'aprofitament energètic de la biomassa vegetal són molt variades: combustió directa, piròlisi per a obtenir líquids o gasos, gasificació, hidrogenació, hidròlisi, fermentació alcohòlica, digestió anaeròbica, premsat i extracció, etc. (P. N.

Hobson et al., 1974; M. P. Bryant et al., 1977; A. S. Andrews i P. J. Woodmore, 1982; A. S. Andrews i G. R. Quick, 1984; A. S. Andrews, 1984; L. Liinanki et al., 1985). Però, actualment, totes elles es presenten en un grau de maduresa tecnològica molt divers. Fins i tot, la combustió directa, tot i el seu avançat estat de desenvolupament en la preparació del combustible (T. B. Reed, 1976): pulveritzat, briquetat, densificat, etc., es veu perjudicada per la humitat habitual a les biomasses vegetals i per la complexitat a l'hora d'establir xarxes de distribució de combustible sòlid. A més, la combustió directa, presenta l'inconvenient de la generació de sutge, que per raons sanitàries obliga a instal·lar collectors adients.

A la vista d'aquesta situació, l'elecció d'un o altre procés es condiona sovint a la natura de la matèria prima o al producte desitjat com pugui ésser un gas transportable per tuberia, un sòlid d'utilitat industrial o domèstica, un combustible líquid per a vehicles, etc. Malgrat aquesta situació, cal destacar el potencial energètic de la biomassa vegetal, que pot comparar-se al del carbó, amb una variada oferta (V. Cervinka et al., 1978), com s'indica a la Figura 2.1.

Pel que fa pròpiament als residus agrícoles, el món agrícola ha estat tradicionalment capaç d'utilitzar-los com aliment pels animals, o directament a les terres de conreu com a fertilitzant, amb la conseqüent reducció de contaminació. Actualment, però, amb la introducció dels fertilitzants inorgànics, amb l'objectiu d'una producció més elevada, i les modernes tècniques de les granges han fet davallar l'òptima utilització d'aquests residus.

Avui dia, doncs, en molts casos, els residus agrícoles, no s'empren per a res útil, mentre que altres vegades s'incorporen a la terra per tal de retornar-hi el K, el P, i el Mg, i estalviar tot el N present al residu, aprofitant el seu valor nutritiu i produint així substàncies húmiques que milloren l'estructura del sòl. Aquesta darrera és una solució comunament adoptada per als excedents de palla, que sovint no es recol·lecten, sinó que la palla es talla i s'enterra, o bé es crema al mateix camp. De fet, la importància de mantenir els cicles naturals dels elements ja va ésser reconeguda per Liebig a finals del segle passat, en postular que tota matèria derivada del sòl -residus de collita, pells vegetals, excrements,

etc.- se li hauria de retornar per a mantenir la seva fertilitat, convertint així, en un fet de gran mèrit ecològic, l'ús de residus líquids idonis com a reacondicionadors/fertilitzants. També és cert que caldrà anar en compte, ja que si bé residus específics poden ésser absorbits pels sistemes ecològics naturals en quantitats il·limitades (E. P. Odum, 1971), quan un residu s'aboca en gran quantitat, els sistemes absorptius naturals poden saturar-se i el residu pot tornar-se perillós (D. H. Meadows et al., 1972). Així per exemple l'ús de residus orgànics líquids o semi-líquids arrossega el nitrogen del sòl (aproximadament en un 10 - 20 %) i provoca una pèrdua de matèria orgànica soluble, per això la producció de biogàs i el compostatge de matèries orgàniques són considerats com unes

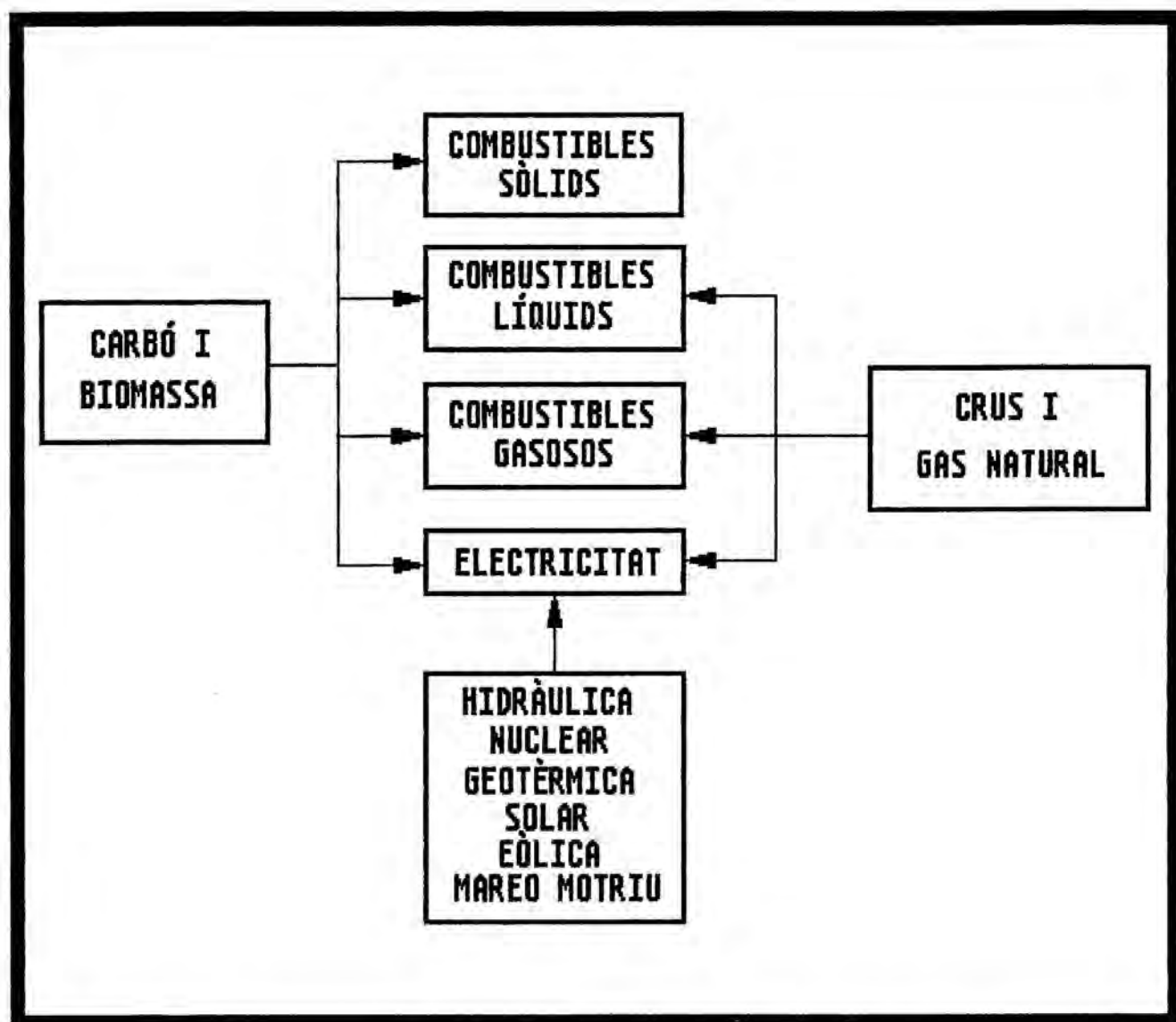


Figura 2.1. Alternatives energètiques del carbó i la biomassa.

solucions que disminueixen el risc de contaminació de les aigües (J. Puolanne, 1982).

La solució de cremar els residus al camp presenta el desavantatge de produir cendres, que provoquen la superfertilització d'alguns components del sòl, principalment K i P, la pèrdua de tot el nitrogen de la palla, i la pèrdua d'humus de la part superior del sòl en el que són cremats. A més, el fum i el foc provoquen problemes mediambientals, raó per la que aquest mètode s'ha prohibit en diferents països.

Com que l'abocament dels residus, normalment, representa un problema, s'ha suggerit molts sistemes per a donar-hi solució. Entre ells, s'ha proposat el cultiu de fongs (J. S. Hong et al., 1984; Instituto Centroamericano de Investigación y Tecnología Industrial [ICAITI], 1985). També s'ha contemplat la possibilitat de convertir els materials cellulòsics en combustibles líquids (M. Chaparro, 1981).

Un procés que ofereix la possibilitat d'obtenir un producte final que pot ésser emprat com a combustible és la piròlisi a temperatures elevades. En la piròlisi a baixes temperatures també es pot produir un oli mineral d'alta qualitat (E. Bayer i M. Kutubuddin, 1982). Tradicionalment, però, l'excedent de palla s'aboca a les terres de cultiu.

Un mètode extrem de processat del residu abans de la seva disposició final en forma de cendres, que no tenen cap mena d'utilitat, és la incineració. En aquest procés els residus es cremen en forns rotatoris o en incineradors d'injecció líquida. Els primers tenen més flexibilitat en el maneig del residu i sovint incorporen un posterior incinerador d'injecció líquida per a fer un recremat del residu. En ambdós casos caldrà refredar els gasos de combustió que, junt a la possible recuperació dels metalls presents en les cendres, és l'única font de recuperació d'energia i capital. El residu d'un incinerador està format per les cendres inorgàniques de la base del forn (escòries, sòlids no combustibles, i sòlids insolubles en aigua de baix contingut en matèria orgànica, que varien en funció del residu alimentat entre 0.03 i 0.20 $t_{\text{residu}}/t_{\text{aliment}}$), les cendres lleugeres (procedents del sistema depurador de partícules lleugeres

dels gasos de sortida, que normalment són precipitadors electrostàtics, i que és necessari per a poder dispersar els fums a l'ambient) que són solubles en aigua més o menys en un 50 %, i els fangs residuals procedents del bombolleig de gasos àcids despresos com el HCl (S. E. Hrudey, 1984).

L'opinió general és que, tot i la considerable reducció de volum (80 - 90 %) i la poca superfície necessària, factors com l'elevat cost del procés -que requereix més d'un forn per a les parades de manteniment i, també, un abocador proper on llençar les cendres-, el pobre balanç econòmic, el risc de contaminació atmosfèrica -pels fums despresos i l'acumulació de cendres-, el requeriment d'un circuit d'aire de combustió, i el fet de que el poder calorífic dels residus ha de permetre l'autocombustió -és a dir que el PCI ha d'ésser superior a 1200 kcal/kg-, fan que no sigui el mètode triat (M. Bonhomme i A. Pavia, 1986), tot i que hi ha països, com ara Canadà (A. M. Bruce, 1986), on és una pràctica relativament habitual.

Quan un residu sec conté grans quantitats de lignines i plàstics, la incineració serà un mètode a tenir en compte. Pel contrari, en residus de baix contingut en lignines i plàstics, és millor descartar aquesta opció, ja que la incineració destrueix la matèria orgànica que podria ésser retornada al sòl per a millorar, o no alterar tant, la seva estructura.

Una altra via important d'aprofitament dels residus és l'estabilització d'aquests, que es fa servir principalment per a controlar el seu olor, encara que, darrerament, la seva efectivitat de cara a la reducció de microorganismes patògens s'ha convertit en la seva meta (A. M. Bruce i W. J. Fisher, 1984). Principalment, existeixen dues formes d'estabilitzar un residu:

- i. Estabilització biològica o d'efecte permanent, que pot ésser:
 - a. Compostatge. És el procés exotèrmic de fermentació aeròbica en el que els microorganismes oxiden la major part de la matèria orgànica a CO_2 , H_2O , i sals inorgàniques (mineralització), mentre que una petita part es converteix en biomassa microbiana i humus (matèria orgànica estabilitzada lliure de gèrmens patògens) que pot emprar-se

per a reacondicionament del sòl. De fet és la combustió biològica de la matèria orgànica. El compostatge difereix de la fermentació espontània en la velocitat de conversió. Així, quan la temperatura, airejament, contingut en humitat, i composició del residu són òptims; llavors, la velocitat de degradació és notablement superior a la d'una fermentació espontània. La humitat necessària per tal que els microorganismes siguin actius és del 60 - 80 %, i es requereix $1 \text{ m}^3_{\text{aire}}/\text{kg}_{\text{matèria orgànica}}$. Aquesta quantitat d'aire ha d'ésser proporcionada pel mateix corrent d'aire que ha d'assegurar la sortida dels gasos per tal d'evitar petites explosions. Al llarg del compostatge, la matèria perd pes degut a la conversió en gas (CO_2 , vapor d' H_2O , i, en funció del pH, NH_3). Aquesta pèrdua de pes dona lloc a una disminució en el volum que és pròpia de cada tipus de residu. Tots els residus animals i vegetals poden sotmetre's a compostatge (M. R. Salkinoja-Salonen, 1983). Per a altres tipus de residus caldrà separar els productes no fermentables. Cal tenir en compte que el preu del producte final estarà en funció del preu del mercat; si aquest és baix, el cost del transport pot ésser massa gran com per a vendre'l, i aquesta és l'única font d'ingressos del procés. Això, junt a que requereix superfícies considerables de terreny en les que l'entorn pot quedar seriosament deteriorat si la gestió del procés no és prou acurada, fa que el mètode només resulti interessant com a post-tractament. En aquest tipus de procés, s'han presentat innovacions interessants com ara la digestió aeròbica termòfila (autotèrmica) en la que el calor d'oxidació de la matèria orgànica és suficientment elevat com per a fer augmentar la temperatura del residu. Normalment aquestes temperatures estan al voltant d'uns 55°C , i provoquen la pasteurització del residu (H. Fuchs et al., 1980; S. F. Morgan et al., 1984). Una altra innovació d'interès ha estat el "Procés Dual" (J. B. Farrell, 1984), el qual consisteix en escalfar el residu entre 1 i 2 dies fins a $50 - 70^\circ\text{C}$ mitjançant una digestió aeròbica termòfila; i a continuació aplicar una digestió anaeròbica d'uns 8 - 10 dies sense que calgui escalfar.

b. Digestió anaeròbica. És la fermentació en absència d'oxigen. Avui dia és més emprada que l'opció aeròbica ja que requereix menys energia d'operació, produeix molta menys quantitat de fangs (per la menor síntesi de cèl·lules) amb la corresponent menor necessitat de nutrients, proporciona un grau d'estabilització del residu més elevat, no requereix aportació d'oxigen -eliminant-se el costós equip d'airejament- i produeix un gas, barreja de CH_4 i de CO_2 , que pot emprar-se com a font energètica (G. F. Parkin i S. W. Miller, 1983; D. R. Christensen et al., 1984).

ii. Estabilització química o d'efecte temporal, que consisteix en addicionar calç al residu líquid o sòlid (B. Paulsrud i A. S. Eikum, 1984). També hi ha altres mètodes que poden emprar-se per a estabilitzar un residu de forma temporal; com ara l'assecat d'aquest fins a un valor igual o superior al 90 % en ST (sòlids totals), o l'addició de diferents oxidants químics com l' O_3 o el H_2O_2 ; però tots ells constitueixen pràctiques no gaire habituals fins ara (A. M. Bruce i W. J. Fisher, 1984).

Si es vol fer un balanç econòmic de l'aprofitament dels residus agrícoles, òbviament caldrà tenir en compte els següents factors (J. Puolanne, 1982):

- i. El valor del residu en el mercat i el d'altres primeres matèries estalviades amb la utilització d'aquest residu.
- ii. L'estalvi per eliminació o reducció dels costos de transport, emmagatzematge i processat; i els costos derivats d'aquestes operacions abans i després d'ésser utilitzat.
- iii. L'estalvi aconseguit per la millora en la salut pública i el medi ambient; i el possible risc derivat de la utilització d'aquest residu en aquests aspectes. De fet, moltes malalties, principalment pulmonars, i fins i tot morts (K. J. Donham et al., 1982) tenen el seu origen en emanacions tòxiques procedents de residus emmagatzemats o acumulats. Dels gasos emanats sembla que el més tòxic és el H_2S (K. J. Donham et al., 1985), però de fet en aquestes emanacions s'han descrit prop de 150 gasos diferents, la majoria dels quals són potencialment tòxics.

iv. L'efecte negatiu que pugués tenir la utilització del residu sobre la qualitat i quantitat del producte.

Tot sovint, aquest balanç no es fa tan acuradament sinó que només es tenen en compte factors com: poder fertilitzant, capacitat per a reacondicionar un sòl, valor com a aliment o material alternatiu, o valor energètic del residu. D'aquesta manera, les conseqüències mediambientals i sobre la salut pública no queden reflectides com a consideracions econòmiques.

Les característiques físiques i químiques dels residus a tractar condicionen el tipus de procés a adoptar i el volum del digestor en el qual es tractaran (P. N. Hobson i I. McDonald, 1980; A. Wellinger, 1985). D'aquestes característiques, les més importants són: concentració de ST, percentatge de partícules en suspensió, relació C/N, contingut en matèria orgànica -que normalment s'expressa en termes de sòlids volàtils (SV) o de demanda química d'oxigen (DQO)-, i interval de càrrega volumètrica que s'expressa com a $\text{kg SV o DQO}/(\text{m}^3_{\text{dig}} \cdot \text{dia})$.

2.2. DIGESTIÓ ANAERÒBICA.

La digestió anaeròbica és la degradació biològica de les substàncies orgàniques, en absència d'oxigen lliure, a CH_4 i CO_2 , facilitant l'estabilització de la matèria tractada. Aquest procés, doncs, produeix un gas combustible i un residu força menys olorós que pot emprar-se com a fertilitzant, ja que no es produeix una pèrdua considerable de nutrients (F. W. Welsh et al., 1977). Això converteix la digestió anaeròbica en una alternativa important per a l'aprofitament dels residus agrícoles i ramaders, donat llur alt contingut en materials cel·lulòsics; i d'igual manera pot aplicar-se amb bons resultats als RSU, si més no, en la seva fracció orgànica (F. Cecchi i J. Mata-Àlvarez, 1990). De fet, segons S. Nagai i N. Nishio (1989), qualsevol substància orgànica pot ésser degradada completament a CH_4 i CO_2 mitjançant la combinació i coordinació d'activitats metabòliques que tenen lloc en la digestió anaeròbica.

Les propietats fermentatives dels microorganismes i les característiques catalítiques dels seus enzims han fet que bacteris, llevats, i fongs s'empressin, des de fa més de 8000 anys, en l'elaboració d'aliments com pa i formatge, i de begudes com vi i cervesa. Tot i això, la seva existència no va ésser evidenciada fins al segle XVII. Posteriorment, a l'any 1776, el físic Italià A. Volta (1777) va descobrir el que ell anomenava "aire combustible" (biogàs), que es formava en els rius i llacs on sedimentaven compostos orgànics. Més endavant, a finals del segle XIX i al llarg de les primeres dècades del segle XX, a Europa, l'Índia, i els EEUU es van començar a instal·lar plantes depuradores, a escala industrial, per al tractament anaeròbic d'aigües residuals, on el gas obtingut s'emprava per a l'enllumenat públic i com a part del combustible necessari per a l'operació de la pròpia planta (P. N. Hobson et al., 1974). Després de la segona guerra mundial molts països com Alemanya, França i l'Índia van prendre's amb força interès els processos de digestió anaeròbica per a la producció d'energia a partir dels residus de granges. Però l'experiència va evidenciar que aquests processos eren antieconòmics donat el baix preu i abundor dels combustibles.

A la dècada dels 50, a Àsia, i particularment a l'Índia, es desenvolupen biodigestors per a produir combustible i bioadob, fertilitzant innocu abundant en nitrogen. A partir de la crisi del petroli han estat molts més països els interessats en el procés de digestió anaeròbica, doncs les circumstàncies han canviat i els grangers s'adonaren que els combustibles eren vulnerables en qualitat, preu i subministrament. Així, la manca de fonts d'energia econòmicament accessibles a l'ús domèstic i l'elevat preu dels fertilitzants químics necessaris per al manteniment dels conreus han fet que la tecnologia de la producció de biogàs sigui acceptada com una alternativa per a solucionar el problema en les zones rurals dels països en vies de desenvolupament.

Actualment, a molts països asiàtics s'obté biogàs a partir de residus d'animals domèstics, per tal de subministrar combustible a petites granges. En els països més desenvolupats, però, l'interès de la digestió anaeròbica només reneix quan el subministrament de petroli es veu perillar, tot i que recentment també s'esdevé important per una altra vessant: com a sistema depurador. Encara que els processos de digestió anaeròbica porten molts anys de pràctica,

el seu interès s'ha emfasitzat recentment, per qüestions econòmiques, en la recuperació del gas combustible a partir de residus industrials o agrícoles.

A Espanya la digestió anaeròbica començà massa tard, al voltant de 1955, quan es demanà de finançar un projecte de construcció d'una planta pilot al "Ministerio de Agricultura" (V. García-Noblejas, 1955). Posteriorment, a la dècada dels 60, encara poden trobar-se ben poques referències a la digestió anaeròbica (C. Rocasolano, 1965).

Darrerament el procés de digestió anaeròbica està essent aplicat al tractament de residus d'alta càrrega contaminant amb els següents avantatges sobre altres sistemes alternatius de tractament de residus, en especial sobre l'aeròbic (G. Lettinga et al., 1979; J. A. Fiestas et al., 1981; J. M. Besson et al., 1982; J. E. Hall, 1983; G. Lettinga et al., 1984; H. Sahm, 1984; M. Pichon, 1984; J. L. Kooijmans et al., 1985):

- i. No requereix energia per a l'airejament.
- ii. El requeriment de nutrients és força baix, ja que molts d'ells, com ara el N i el P, no s'eliminen substancialment.
- iii. Els contaminants orgànics es converteixen quasi quantitativament (70 - 95 %) en combustible. Mentre que en un sistema aeròbic, aproximadament el 60 % de l'energia disponible s'emmagatzema en les noves cèl·lules formades i el 40 % restant es perd en forma de calor de procés; en un sistema anaeròbic, es recupera al voltant d'un 90 % de l'energia teòricament continguda en el material orgànic en forma de biogàs. L'altre 10 % queda repartit de la següent manera: un 5 - 7 % s'emptra per al creixement cel·lular i un 3 - 5 % és calor residual. Això fa que el balanç energètic sigui força més favorable en el cas dels sistemes anaeròbics, doncs el poder calorífic del biogàs és d'aproximadament 5000 - 7000 kcal/m³ -en funció de la relació volumètrica CH₄/CO₂- ja que el poder calorífic del CH₄ és de 8550 kcal/m³ (R. C. Weast et al., 1984), i cal tenir en compte que s'obté una producció de biogàs d'uns 700 litres per cada kg de substància orgànica digerida o destruïda. De manera que el procés recupera gairebé la totalitat de l'energia que

poden proporcionar els calors de combustió dels compostos orgànics digerits (P. N. Hobson et al., 1974).

- iv. El grau d'estabilització del residu, fins i tot a velocitats de càrrega orgànica altes, és força elevat, de manera que aquest guanya en qualitat.
- v. L'excés de biomassa microbiana produït és mínim. Mentre que en un sistema aeròbic un 50 % del carboni es converteix en biomassa i l'altre 50 % en CO_2 ; en un sistema anaeròbic, un 90 % del carboni, teòricament es descompon en un producte final útil com és el biogàs, i un 6 % s'incorpora com a biomassa. Com illustra M. Pichon (1984), per cada quilogram de glucosa utilitzat, un sistema aeròbic proporciona 0.4 kg de biomassa i 6.4 MJ de calor dissipat, mentre que un sistema anaeròbic proporciona 0.06 kg de biomassa i 0.25 kg de CH_4 que representen 14 MJ en contingut energètic. Això vol dir que la producció de biomassa d'un sistema anaeròbic és aproximadament un 15 % de la d'un sistema aeròbic, la qual cosa permet que el volum dels digestors anaeròbics sigui tres vegades inferior al dels aeròbics. A més, l'excés de fangs anaeròbics pot assecar-se fàcilment, estabilitzant-se i conservant compostos com l' NH_3 que, en aplicacions específiques, poden representar un benefici important, com ara en el cas d'emprar-los al camp, per la capacitat reacondicionadora que aporta l'humus al sòl.
- vi. Els fangs anaeròbics ben adaptats són molt difícilment deteriorables, fins i tot encara que no se'ls alimenti. Per això poden mantenir-se força temps sense una pèrdua important d'activitat.
- vii. L'estalvi en el volum del digestor i en el sistema d'airejament fan que el cost de la inversió inicial sigui baix respecte del d'un sistema aeròbic.
- viii. La digestió anaeròbica disminueix el contingut orgànic del residu gairebé a la meitat i conseqüentment el seu contingut en carboni com ja s'ha dit; però a més, transforma gran part del nitrogen orgànic en nitrogen amoniacal, o nitrogen mineralitzat, que és força més assimilable per les plantes que

no pas l'orgànic. Una conseqüència directa d'aquests dos efectes és que la raó C/N baixa unes 10 vegades després de la digestió anaeròbica, la qual cosa permet millorar residus amb una raó C/N inicial superior a 15 (M. Demuyne et al., 1984).

També es destaquen en la bibliografia els següents desavantatges de la digestió anaeròbica front a l'aeròbica (G. Lettinga et al., 1979; G. Lettinga et al., 1984; M. Pichon, 1984; J. L. Kooijmans et al., 1985):

- i. La primera posta en marxa d'un procés, amb bacteris no aclimatats, és llarga (8 - 12 setmanes), com a conseqüència del lent creixement de la biomassa anaeròbica.
- ii. Cal calefaccionar i homogeneïtzar el digestor.
- iii. Les condicions físico-químiques dels bacteris anaeròbics, i en particular dels metanògens, són més estrictes que en el cas dels aeròbics i, per tant, aquells microorganismes són força més sensibles als canvis en les condicions del medi i a un gran nombre de compostos tòxics o inhibidors específics com ara els compostos clorats i els cianurs.
- iv. L'eliminació de microorganismes patògens és pobre (del 50 % aproximadament), pel que sovint es requereixen tractaments complementaris, com ara un post-tractament, aeròbic abans de descarregar l'efluent, tractament que, a més, elimina el remanent de DBO (Demanda Biològica d'Oxigen), d'amoni i de compostos nidorosos. De qualsevol manera aquest compostatge aeròbic no presenta massa dificultat, doncs s'ha comprovat que després de l'exposició a l'aire, la temperatura del residu comença a pujar fins arribar a 60 - 75 °C en uns 10 dies (B. A. Rijks i J. W. Voetberg, 1984), temperatura a partir de la qual torna a baixar gradualment.

Els residus ramaders presenten un nombre elevat de microorganismes patògens (*Salmonella Spp*, *E. Coli*, *Mycrobacterium tuberculosis*, *Taenia Saginata*, etc.), els quals poden donar lloc a

problemes sanitaris importants per a l'home i als animals en transmetre'ls infeccions microbianes (M. Demuynck et al., 1984). Així per exemple, els virus poden causar poliomielitis, hepatitis, etc; els bacteris, tifus, paratífus, enteritis, salmonel·losi, etc; els paràsits i els protozoos, amebiosi; a més de moltes altres malalties provocades pels fongs i altres microorganismes.

Tot i que un important aspecte de la digestió anaeròbica és la producció de biogàs, no pot oblidar-se que aquest tractament, a més de reduir el volum de matèria seca i els olors, també permet reduir considerablement el nombre de gèrmens patògens per medi d'una decantació d'aquests dins del digestor que provoca la seva mort en trobar-se en unes condicions adverses.

La majoria d'autors (F. W. Welsh et al., 1977; J. Puolanne i S. Kiiskinen, 1984; J. Winter, 1984) estan d'acord en considerar que les funcions del procés anaeròbic són:

- i. Estabilitzar el residu o aigua residual, per al seu posterior abocament o aprofitament idoni, i disminuir de forma important la concentració de derivats insolubles de metalls. La destrucció de SV per a una bona estabilització hauria d'ésser del 60 %, però a la majoria de països es considera estabilitzat un residu en reduir-los en un 40 %.
- ii. Inactivació dels microorganismes patògens, per tal d'evitar problemes de salut. Per a obtenir un efluent completament lliure de microorganismes caldrà, però, aplicar una pasteurització posterior o dur a terme la digestió en el rang termòfil de temperatures, al voltant de 55 °C, ja que la inactivació d'ous com l'*Ascaris suis* o de bacteris patògens com la *Salmonella typhimurium* no s'aconsegueix en el rang de temperatures mesòfiles.
- iii. Reduir els mals olors. En aquest aspecte s'ha trobat que la desodoració és més efectiva a 35 °C que a 25 °C.
- iv. Reduir el volum de fangs, per a minimitzar els costos de transport. Aquesta reducció és considerable si es compara amb els tractaments aeròbics.

- v. Evitar, dins del que sigui possible, el transport del propi residu. Cal tenir en compte que reduint la concentració de sòlids, el corrent de sortida serà més fàcil de bombejar.

Amb aquests objectius, per als tractaments anaeròbics, pot considerar-se un bon resultat, aconseguint:

- i. Un elevat grau d'estabilització en el residu.
- ii. Una conversió tant alta com sigui possible, del residu, en CH_4 .
- iii. Una producció tant baixa com sigui possible d'excés de sòlids a la concentració més alta.

En la digestió anaeròbica cal distingir 3 fases físiques diferents (J. T. Pfeffer, 1982):

- i. Preparació del residu. La majoria dels residus urbans requereixen certs pre-tractaments. Per altres residus no són indispensables aquestes precaucions, però milloren la digestió com es veurà en una secció posterior.
- ii. Fermentació anaeròbica pròpiament, que es descriurà en la secció següent.
- iii. Processat i utilització del residu, que també es tractarà més endavant.

2.2.1. Descripció del procés.

Un procés anaeròbic és, bàsicament, un sistema bioquímic simbiòtic que, segons tots els autors, per a substrats complexos es realitza en dues fases (S. Ghosh et al., 1975; T. W. Jeffries et al., 1979; S. R. Jenkins et al., 1983; F. E. Mosey, 1983^b; etc.):

- i. Fermentació àcida, en la que els bacteris formadors d'àcids hidrolitzen els compostos orgànics per a produir àcids grassos volàtils (AGV), de cadena curta.
- ii. Fermentació metanogènica, en la que els AGV es converteixen en CH_4 i CO_2 en un pas que controlen els bacteris formadors de CH_4 , que són estrictament anaeròbics.

També coincideixen tots els autors en assenyalar que aquestes dues fases, poden subdividir-se en dues etapes cadascuna, de manera que el procés pot esquematitzar-se en quatre etapes consecutives (J. A. Zeevalkink i W. Maaskant, 1984; D. L. Klass, 1984; A. Bories, 1985; C. Y. Lin et al., 1986; etc.):

- i. L'etapa d'hidròlisi, en la que es solubilitzen les substàncies complexes (polisacàrids, proteïnes, lípids, etc.) donant lloc a unitats més petites (monòmers), que seran el substrat útil per a la població bacteriana. Aquesta etapa té lloc mitjançant els enzims endògens i exògens alliberats pels bacteris hidrolítics.
- ii. L'etapa d'acidogènesi, en la que es produeix la fermentació dels monòmers per a donar AGV i altres metabolits intermedis com aldehids, alcohols, H_2 , CO_2 , H_2S , i NH_3 . Aquesta etapa corre a càrrec dels bacteris fermentatius o acidògens.
- iii. L'etapa d'acetogènesi, en la que els AGV i altres metabolits es converteixen en àcid acètic, àcid fòrmic, metanol, H_2 , i CO_2 , amb transferència interespecífica d'hidrogen. Aquesta etapa la duen a terme els bacteris acetogènics productors d' H_2 .
- iv. L'etapa de metanogènesi, en la que es forma CH_4 a partir dels àcids acètic i fòrmic, o de metanol, o de la barreja formada per

H_2 i CO_2 . Aquesta etapa l'assumeixen els bacteris metanogènics.

El coneixement que avui en dia es té dels microorganismes que intervenen en la digestió anaeròbica es basa principalment en l'anàlisi dels bacteris aïllats, procedents de digestors i del rumen dels animals (R. E. Hungate, 1966; M. J. B. Paynter i R. E. Hungate, 1968; P. N. Hobson et al., 1974), però permet concloure que per combinació d'aquestes etapes, en un digestor anaeròbic poden identificar-se els sis processos diferents que es descriuran en seccions successives, i que es representen a la Figura 2.2 (resum de dades bibliogràfiques), emmarcats amb els cercles corresponents (W. Gujer i A. J. B. Zehnder, 1983^b):

1. Hidròlisi de biopolímers.
 - 1a. Hidròlisi de proteïnes.
 - 1b. Hidròlisi de carbohidrats.
 - 1c. Hidròlisi de lípids.
 - 1d. Hidròlisi de lignines.
2. Fermentació d'aminoàcids, sucres i compostos monoaromàtics.
3. Oxidació β -anaeròbica dels àcids grassos de cadena llarga i dels alcohols.
4. Oxidació anaeròbica d'intermediaris com els AGV, llevat de l'acetat.
5. Conversió de l'acetat en CH_4 per descarboxilació.
6. Conversió d' H_2/CO_2 en CH_4 per oxidació de l' H_2 .
7. Degradació metilotròfica.

2.2.1.1. Hidròlisi de biopolímers.

La generació de CH_4 a partir de matèria orgànica és un procés multi-etapa que pot descriure's seguint el patró de la Figura 2.2. En condicions anaeròbiques, la matèria orgànica macropolimèrica com proteïnes, carbohidrats, lípids i, fins i tot lignines, és lentament hidrolitzada pels enzims extra-cel·lulars (hidrolases) excretats pels

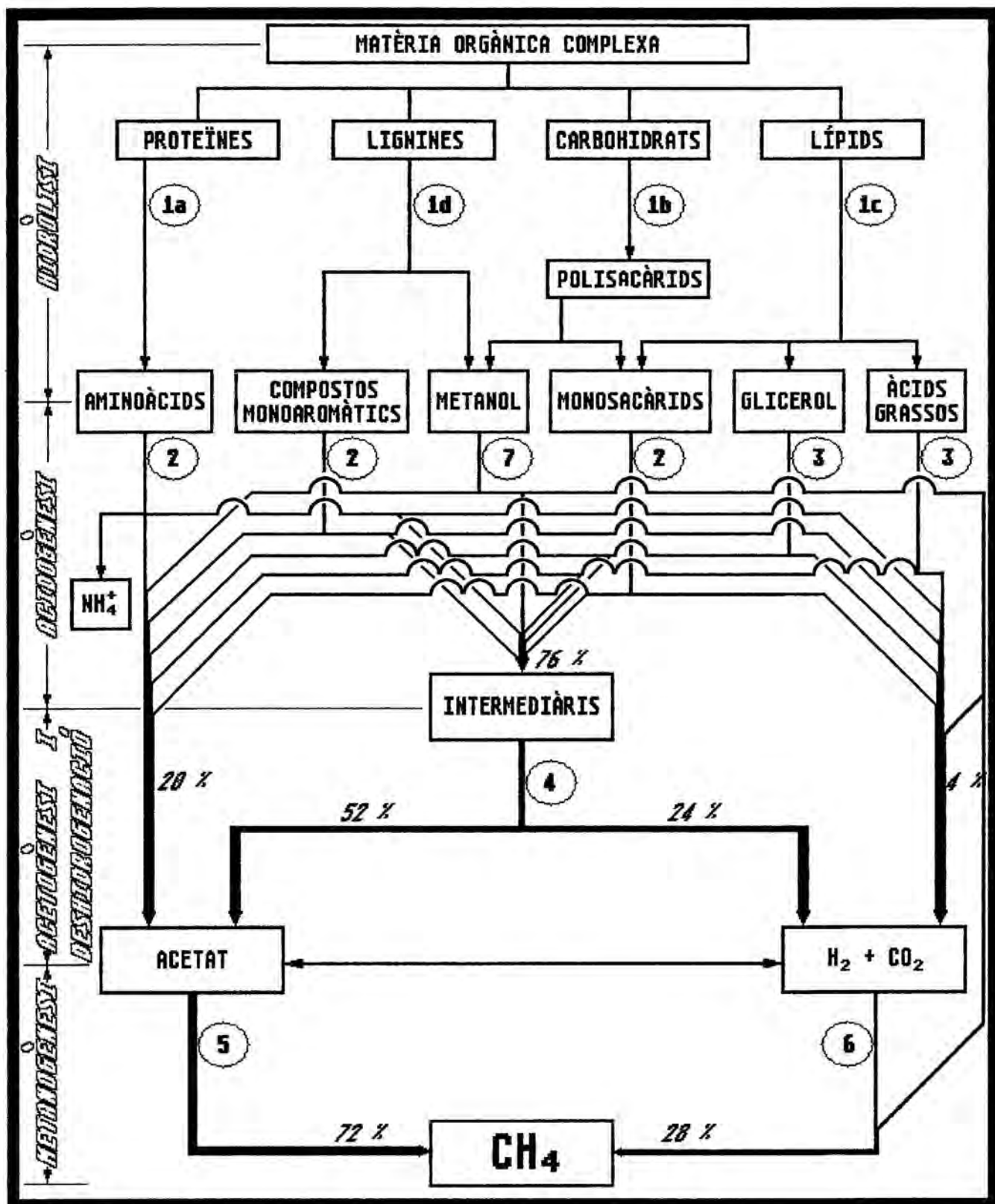


Figura 2.2. Producció de CH_4 a partir de matèria orgànica.

microorganismes hidrolítics; microorganismes facultatius que suporten força bé la presència d'O₂, i que es classifiquen segons el tipus d'enzim que alliberen.

Les hidrolases degraden lentament als polímers en molècules petites, bàsicament d'una unitat cadascuna, i llavors, aquestes són consumides pels microorganismes. Així per exemple, les proteïnes són hidrolitzades a aminoàcids per les proteases (M. Nagase i T. Matsuo, 1982).

Els enzims extra-cellulars responsables de la hidròlisi dels esters de glicerol dels lípids en àcids grassos de cadena llarga són les lipases (D. F. Toerien, 1967; R. Scott, 1979; P. N. Hobson, 1982).

Les lignines estan formades per molècules polimèriques d'alt grau de ramificació i amb molta varietat en els enllaços dels diferents monòmers que les formen. Aquests monòmers, s'ha demostrat que poden ésser degradats anaeròbicament fins a CH₄ (J. P. Kaiser i K. W. Hanselmann, 1982); ara bé, la lignina com a tal és difícilment degradable. Mitjançant tècniques de C¹⁴, s'ha trobat que en condicions termòfiles pot degradar-se només en un 13 - 23 % (R. Benner i R. Hodson, 1985). En conseqüència, encara que la majoria de biopolímers poden degradar-se amb relativa facilitat, els materials cellulòsics d'alt grau de lignificació com la fusta o la palla són força resistents a la hidròlisi enzimàtica (A. W. Khan et al., 1983; W. S. Borneman et al., 1986).

La degradació dels carbohidrats ha estat la més estudiada d'entre els materials orgànics. Els bacteris facultatius hidrolitzen i solubilitzen homopolisacàrids com el midó, la cel·lulosa, i la pectina (principal constituent de la paret cel·lular de les plantes) amb enzims com amilasa, cel·lulasa, i pectinasa.

Les amilases i les maltases són les responsables de la hidròlisi del midó, que en passos successius es degrada a dextrina (barreja de polisacàrids de baix pes molecular), maltosa, i finalment, glucosa (D. French i D. W. Knapp, 1950; B. Ensley et al., 1975).

Les cellulases són els enzims capacitats per a hidrolitzar la cel·lulosa. Aquesta hidròlisi resulta força lenta, més que en el cas del midó, donada l'estructura cristal·lina de la cel·lulosa, i condueix únicament a la producció de glucosa (T. M. Wood, 1975).

Les pectinases depolimeritzen les pectines presents en els materials ligno-cel·lulòsics (enllaçades covalentment a materials hemi-cel·lulòsics per enllaços glucosídics), i les solubilitzen en sacàrids, i fins i tot en formen metanol (L. Rexova-Benkova i O. Markovic, 1976).

Els carbohidrats més grans són primerament hidrolitzats a cel·lulosa, pectina, hemi-cel·lulosa, i midó. Posteriorment aquests productes s'hidrolitzen a polisacàrids com manans, galactans, arabans, xilans, i glucans. Finalment aquests intermediaris són degradats a monosacàrids com manosa, galactosa, arabinosa, xilosa, i glucosa. La hidròlisi dels carbohidrats en polisacàrids és un pas força lent, a l'igual de la d'aquests en monòmers.

Un cas complicat és el de l'hemi-cel·lulosa, polisacàrid complex format per una barreja heterogènia de polímers lineals i ramificats d'hexans i pentosans. La hidròlisi de l'hemi-cel·lulosa dona una barreja complexa d'unitats monomèriques: L-arabinosa, D-xilosa, D-manosa, D-glucosa, D-galactosa, àcid 4-O-metil-D-glucònic, i àcid D-glucònic. Així, l'hemi-cel·lulosa no sembla pas l'aliment idoni si l'objectiu de la digestió és produir hexoses, pentoses o etanol, ja que són més fàcilment degradables. Ara bé, aquesta barreja de productes també pot donar lloc, en un procés de digestió anaeròbica, a una barreja de CH_4 i CO_2 (S. Ghosh et al., 1985). L'hemi-cel·lulosa és hidrolitzada en primer lloc per enzims com xilonases, xilobiasas i altres hemi-cel·lulases o citases fins a xilans (que també són força abundosos en materials ligno-cel·lulòsics com la fusta i els residus de collites, i es degraden enzimàticament a xilosa), arabans, manans, glucans, i galactans. Tot seguit, aquests polisacàrids són degradats a oligosacàrids (polímers de dos i quatre sucres) solubles, per acabar finalment com a sucres monomèrics de cinc o sis carbonis.

L'activitat hidrolítica dels enzims és força important, ja que pot convertir-se en l'etapa limitant de la velocitat del procés global de digestió com succeeix en el cas de la cel·lulosa, que per

tant necessita d'un temps de digestió relativament gran (H. Sahm, 1981; P. L. McCarty, 1982; H. Sahm, 1984; S. Nagai i N. Nishio, 1989). Pel que fa a aquesta activitat, en la bibliografia s'han descrit casos de simbiosi, en els que grups diferents de microorganismes, en cultiu mixt, poden degradar compostos com la cel·lulosa fins a un 33 % més del que seria habitual en un sol d'aquests grups de microorganismes (W. D. Murray, 1986).

La velocitat específica d'utilització de substrat decreix en el següent ordre: glucosa, midó soluble, àcid acètic, i cel·lulosa (T. Noike et al., 1985).

Així doncs, els productes finals d'aquesta hidròlisi, com pot veure's en la Figura 2.2, són: aminoàcids, sucres, àcids grassos de cadena llarga, alcohols, i compostos monoaromàtics en el cas de les lignines. Tots ells serveixen de substrat a altres microorganismes que actuen posteriorment.

2.2.1.2. Fermentació acidogènica i oxidació acidogènica β -anaeròbica.

Els aminoàcids produïts en la degradació de les proteïnes, els sucres procedents de la hidròlisi dels carbohidrats i dels lípids, i els compostos monoaromàtics resultants de la hidròlisi de les lignines, són degradats a AGV (com acetat, propionat, butirat, valeriat, lactat, etc.), metilamines, amoni, H_2 , i CO_2 , en l'etapa de fermentació acidogènica. Els microorganismes capaços de realitzar aquesta conversió són els anomenats acidògens (formadors d'àcids); facultatius i majoritaris en un digestor anaeròbic, ja que representen el 90 % de la població microbiana (J. G. Zeikus, 1981; M. Nagase i T. Matsuo, 1982).

Els sucres, normalment hexoses i pentoses procedents de la degradació de carbohidrats i lípids, es converteixen inicialment en piruvat, que tot seguit és degradat a AGV, etanol, sulfur, CO_2 , H_2 i biomassa (F. E. Mosey, 1983^a; F. E. Mosey, 1983^b) mitjançant un mecanisme que depèn de les espècies de microorganismes presents en el digestor (R. K. Thauer et al., 1977; J. G. Zeikus, 1980). Així per exemple, els *Clostridium* i els *Coli-Aerogens* ho fan via acetil-CoA,

mentre que altres microorganismes ho fan via succinat, i altres via acetoïna (H. Sahm, 1984). Els àcids grassos superiors també poden ésser degradats a àcid acètic per determinats grups de bacteris acetogènics.

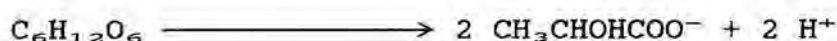
Tot i que la hidròlisi inicial de certs carbohidrats com la cel·lulosa té lloc lentament; la formació d'AGV, H_2 , i CO_2 a partir de glucosa és relativament ràpida (M. P. Bryant et al., 1977). En aquesta degradació, és la concentració d' H_2 qui controla les proporcions dels diferents productes dels bacteris acidogènics (H. Sahm, 1984; S. Nagai i N. Nishio, 1989). Així, quan la pressió parcial d' H_2 es manté en nivells molt baixos, la major part dels carbohidrats es converteix en acetat, CO_2 , i H_2 , mentre que la producció d'altres AGV és més aviat escassa. Ara bé, quan la concentració d' H_2 augmenta, bé per haver escurçat el temps de retenció o per haver sobrecarregat orgànicament al sistema, la majoria dels carbohidrats evolucionen cap a la formació de productes reduïts, especialment els àcids propiònic, butíric, valèric, caproic i làctic (R. E. Hungate, 1966; M. P. Bryant, 1979).

Si es té en compte que la reacció global de degradació per a la glucosa és:



les reaccions acidogèniques que tenen lloc en l'etapa de fermentació es considera que són:

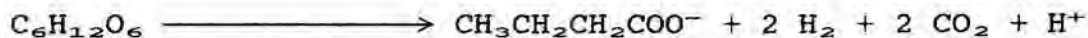
* Fermentació homo-làctica (J. G. Zeikus, 1980):



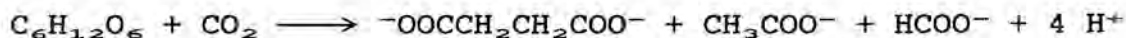
* Fermentació homo-acètica, de la que només s'ha descrit un microorganisme capaç de donar-la (F. K. Welty i H. G. Wood, 1978); el *Clostridium thermoaceticum*:



* Fermentacions hetero-acídiques (T. W. Jeffries et al., 1979; D. L. Klass, 1984):

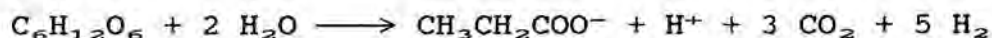
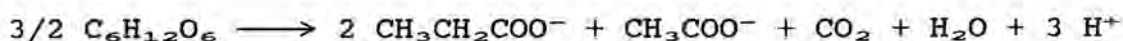


- *Bacteroides succinogens* (T. L. Miller, 1978):



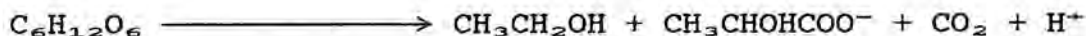
El succinat produït posteriorment és descarboxilat per altres microorganismes donant propionat i CO_2 (C. C. Scheifinger i M. J. Wolin, 1973).

- *Propionibacterium* (F. W. Leaver et al., 1955; T. W. Jeffries et al., 1979; D. L. Klass, 1984):

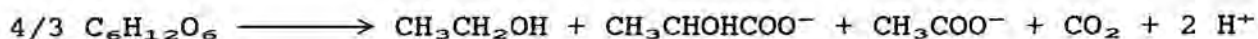


Val a dir que la producció d'àcid butíric s'inhibeix si aquesta ja és elevada, en favor de la d'àcid acètic (P. Loubiere et al., 1986).

* Fermentació etanòlica acetoclàstica (R. D. DeMoss, 1955; W. H. Doelle, 1975):



* Fermentació etanòlica fosforoclàstica (R. D. DeMoss, 1955; W. H. Doelle, 1975):



* Fermentació etanòlica descarboxiclàstica (R. D. DeMoss, 1955; E. Canale-Parola, 1970; W. H. Doelle, 1975):



Els bacteris fermentatius normalment trobats en fermentacions de substrats complexes són: *Bacteroides*, *Bifidobacterium*, *Butyrivibrio*, *Clostridium*, *Enterobacteriaceae*, *Eubacterium*, i *Lactobacillus* (M. J. McInerney i M. P. Bryant, 1981; H. Sahm, 1984).

Aquests microorganismes arriben a la seva activitat màxima en el plaç de 10 - 20 dies (G. L. Dugan i P. K. Takahashi, 1985; M. Labat i J. L. García, 1986), i permeten un marge de treball, pel que fa al pH, molt ampli: 4.5 - 7.5 (G. L. Dugan i P. K. Takahashi, 1985).

En digestors que operen amb residu porcí, s'han aïllat diferents bacteris que produeixen i consumeixen fenilalanina (E. L. Iannotti et al., 1982) que, en degradar-se, proporciona àcid fenilacètic com a intermediari (G. Bourgeau i D. Mayrand, 1983). Aquest àcid pot produir-se en la degradació d'aquelles proteïnes específicament derivades de dos aminoàcids aromàtics: tirosina i fenilalanina, i també en el trencament hidrolític de la ligno-cellulosa. A l'igual de tots els àcids fenòlics, un excés d'àcid fenilacètic podria ésser tòxic per als bacteris, donada la inhibició que aquest provoca en la seva activitat cellulolítica (V. H. Varel i H. G. Jung, 1984).

El paràmetre més àmpliament acceptat com a indicador del funcionament d'un digestor anaeròbic és la concentració d'AGV; en especial la de propionat (E. J. Kirsch i R. M. Sykes, 1971; M. P. Bryant, 1979). Ara bé, operant en digestors amb residu porcí, a 37 °C i 15 dies de temps de retenció, E. L. Iannotti et al. (1986) van trobar que el nivell d'àcid fenilacètic variava amb les condicions del medi. Així trobaren que la seva concentració augmentava al llarg de la posta en marxa dels digestors, en baixar la concentració de carboni i en pujar la de nitrogen, d'una forma totalment reversible en tornar a reestablir les concentracions de partida. Com ja s'ha esmentat, l'àcid fenilacètic és un intermediari microbià produït per determinats grups d'anaerobis i convertit en CH₄ per altres grups diferents presents al digestor, conseqüentment pot convertir-se en un altre paràmetre indicador de l'activitat metabòlica dels grups bacterians, i per tant, de l'estabilitat global del procés anaeròbic.

2.2.1.3. Oxidació acetogènica anaeròbica dels intermediaris.

Tot i que una part de l'àcid acètic i l'H₂ s'origina directament a partir de sucres, aminoàcids, i productes similars en l'etapa acidogènica, ambdós productes resulten principalment de l'acetogènesi i la deshidrogenació dels AGV de cadena llarga (S. Nagai i N. Nishio, 1989).

Els AGV, llevat de l'acètic i del fòrmic, no poden ésser degradats directament pels microorganismes metanogènics (J. G. Zeikus, 1981), de manera que abans han d'ésser metabolitzats per altres bacteris: els acetògens obligats productors d' H_2 , que són estrictament anaeròbics i, la cinètica de reacció dels quals està molt lligada a la pressió parcial d' H_2 del sistema (A. Rozzi et al., 1985). Així per exemple, la velocitat de degradació del propionat varia linealment amb el logaritme de la pressió parcial d' H_2 (R. Moletta et al., 1985^b).

La producció catabòlica d' H_2 atribuïda als acetògens és termodinàmicament desfavorable, de manera que aquests microorganismes només poden créixer al costat de bacteris que utilitzin H_2 i minimitzin, així, la seva acumulació en el medi (M. Chen i M. J. Wolin, 1977; M. J. Latham i M. J. Wolin, 1977). Per això, si l'activitat dels bacteris acetogènics productors d' H_2 es complementa amb la formació de CH_4 per part dels metanògens, que consumeixen H_2 , en un sistema co-cultiu, les condicions per a la descomposició dels AGV es fan més favorables. En conseqüència, els AGV de més de dos carbonis són convertits en àcid acètic i H_2 pels bacteris acetogènics en una relació simbiòtica amb els metanògens (M. P. Bryant et al., 1977). Aquesta simbiosi és la clau del procés de digestió anaeròbica, doncs pot fer que l'acetogènesi es converteixi en l'etapa limitant de la velocitat del procés. Això implica que en absència de bacteris metanogènics es produeixen grans quantitats de AGV i d' H_2 que poden inhibir el procés en fer baixar el pH, tal i com es veurà en seccions posteriors.

S'han descrit força exemples d'aquesta degradació simbiòtica per a la síntesi d'àcid acètic i H_2 a partir dels AGV de pes molecular més elevat, entre acetògens i metanògens, com ara el cas del propionat (D. R. Boone i M. P. Bryant, 1980) o del butirat (M. J. McInerney et al., 1981).

Emprant tècniques de marcatge amb C^{14} , s'ha demostrat que al llarg de la degradació dels AGV existeix també un cert grau d'interconversió entre aquests. Així, pel cas del propionat i emprant cultius mixtes, R. Moletta et al. (1985^a) han trobat que la degradació d'una molècula de propionat condueix a la producció de 0.2 molècules de butirat.

Les reaccions d'oxidació d'AGV que duen a terme els acetògens productors d'H₂ es considera que són (F. E. Mosey, 1983^b; C. Y. Lin et al., 1986; S. R. Harper i F. G. Pohland, 1986):



Val a dir que la conversió de lactat en acetat la realitza el microorganisme anomenat *Clostridium formicoaceticum* (H. Sahm, 1984; S. T. Yang et al., 1987); i la conversió d'etanol en acetat, un microorganisme S-acetogen (C. A. Reddy et al., 1972). Aquesta conversió d'etanol en acetat és coneguda des de fa poc temps, ja que quan H. A. Barker (1941) publicà l'aïllament del *Methanobacterium omelianskii*, es creia que aquest microorganisme oxidava directament l'etanol a acetat i CH₄. Avui dia, es reconeix que l'oxidació completa de l'etanol a CO₂ i CH₄ requereix la contribució de tres espècies diferents (H. Sahm, 1984): l'S-acetogen, i els metanògens descarboxiladors d'acetat i els oxidants d'H₂.

Aquests microorganismes acetògens també accepten electrons mitjançant la següent reacció de respiració (S. R. Harper i F. G. Pohland, 1986):



Es calcula que gairebé un terç dels AGV segueix la ruta H₂/CO₂ (P. L. McCarty, 1982; S. M. Stronach et al., 1986), però també s'han descrit, a la bibliografia, casos en que a partir d'AGV s'obté un gas amb una concentració superior al 40 % d'H₂, treballant a 37 °C (M. Kuwahara et al., 1984^b).

2.2.1.4. Metanogènesi.

Els metanògens són els microorganismes destinats a la producció de CH_4 , però també produeixen CO_2 , H_2 , i altres gasos minoritaris (G. L. Dugan i P. K. Takahashi, 1985). El substrat emprat en la síntesi de CH_4 està format pels compostos d'un sol carboni; principalment acetat i H_2/CO_2 , tot i que determinades espècies també poden emprar formiat, metanol, metilamines, i CO (R. K. Thauer et al., 1977; T. W. Jeffries et al., 1979).

Així doncs, encara que poden intervenir altres microorganismes, la fase metanogènica és realitzada per dos sub-grups, fisiològicament diferents, de bacteris (J. G. Zeikus, 1981; S. Nagai i N. Nishio, 1989): els consumidors d' H_2/CO_2 (bacteris utilitzadors d' H_2) que redueixen el CO_2 emprant H_2 , i els consumidors d'acetat (bacteris acetoclàstics) que produeixen CH_4 descarboxilant l'acetat.

Emprant com a única font de carboni l'àcid acètic, tots els autors coincideixen en afirmar que un 28 % del CH_4 produït té el seu origen en la reducció del CO_2 amb H_2 , mentre que el 72 % restant procedeix de la ruta acetoclàstica. També hi ha coincidència en afirmar que per a la majoria de substrats aquests valors són molt similars, i en que poden produir-se petites quantitats de CH_4 a partir de metanol i d'àcid fòrmic (J. S. Jeris i P. L. McCarty, 1965; P. H. Smith i R. A. Mah, 1966; M. R. Smith i R. A. Mah, 1978; W. Gujer i A. J. B. Zehnder, 1983^b; A. Bhadra et al., 1984).

Els bacteris metanogènics es troben, després dels intestins, en els excrements d'alguns animals de sang calenta. Donat l'ambient al que estan aclimatats es veuen molt afectats per la presència d'oxigen i pels canvis en el medi en que habiten, en especial de temperatura i de pH. Per això requereixen 40 - 50 dies per tal d'arribar a la seva màxima activitat en un digestor anaeròbic (G. L. Dugan i P. K. Takahashi, 1985) on, tot i essent minoritaris, ja que representen menys del 10 % de la microflora total (M. Labat i J. L. García, 1986), són els encarregats de proporcionar les condicions termodinàmicament favorables als acetògens donat que els seus productes són gasos i s'eliminen amb facilitat de la fase líquida.

L'acumulació d'intermediaris té lloc per la sensibilitat d'aquests microorganismes a l' H_2 , la qual ve regulada per l'associació entre els bacteris productors d' H_2 (acidògens) i els bacteris consumidors d' H_2 (metanògens, homoacetògens, reductors de sulfats, i reductors de nitrats). En funció de la pressió parcial d' H_2 en el digestor s'acumularà o no un determinat intermediari, com ara els AGV, i això motivarà un model d'utilització de substrat, una cinètica de conversió, i una estabilitat d'operació determinats. Així per exemple, els càlculs termodinàmics associats a les reaccions anaeròbiques permeten assegurar que l'oxidació del propionat a acetat és favorable només a una pressió parcial d' H_2 inferior a 10^{-4} atm, ja que a pressions parcials superiors s'acumula, la qual cosaprovoa la inhibició dels acetògens per a la seva oxidació. De forma semblant, l'oxidació del butirat és favorable a una pressió parcial d' H_2 inferior a 10^{-3} atm i, anàlogament, les oxidacions d'etanol i lactat s'inhibeixen a pressions parcials d' H_2 properes a 1 atm (S. R. Harper i F. G. Pohland, 1986).

Exemples de bacteris metanogènics que han estat classificats fins ara són: *Methanobacterium formicicum*, *Methanobacterium bryantii*, *Methanobacterium thermoautotrophicum*; *Methanogenium marisnigri*, *Methanogenium cariaci*; *Methanobrevibacter smithii*, *Methanobrevibacter arboriphilus*, *Methanobrevibacter ruminantium*; *Methanococcus voltae*, *Methanococcus vanniellii*, *Methanococcus thermolithotrophicus*, *Methanococcus mazei*; *Methanomicrobium mobile*; *Methanospirillum hungatei*; *Methanosarcina barkeri*; *Methanothermus fervidus*; i *Methanotherix soehngenii*, que fou el primer microorganisme descobert dels que només s'alimenta d'acetat. Tots aquests metanògens comprenen espècies mesòfiles i termòfiles que poden créixer en forma de bastó com els *Methanobacterium*, d'esfera com els *Methanococcus*, de filament com els *Methanotherix*, d'hèlix com els *Methanospirillum*, o formar colònies com ho fan les *Methanosarcina*. A nivell macromolecular, aquests microorganismes són força diferents de la resta d'anaerobis, en especial pel que fa a la membrana cel·lular (W. E. Balch et al., 1979; J. G. Zeikus, 1983^a).

Segons un estudi de T. Noike et al. (1985), d'entre els bacteris metanogènics, les *Methanosarcines* proporcionen una velocitat d'utilització de substrat més elevada que les *Methanotherix*, la qual cosa indica que, dins del possible, és convenient dur a terme la

digestió amb ceps selectives.

La majoria de metanògens són estrictament anaeròbics (M. P. Bryant, 1979), però hi ha referències de que certs microorganismes aïllats en fermentadors metanogènics funcionant amb residu porcí, poden desenvolupar-se en condicions aeròbiques (E. L. Iannotti et al., 1982). Durant un llarg període de temps els bacteris metanogènics es consideraren especialment sensibles a l'oxigen (M. J. B. Paynter i R. E. Hungate, 1968). Estudis posteriors sobre la fisiologia dels metanògens van posar de manifest que algun d'ells tolerava bé l'oxigen (B. A. Huser et al., 1982; A. Kiener et al., 1984). De fet, en el rumen dels remugants, l'oxigen inhibeix inicialment el procés de metanogènesi, però la producció de CH_4 retorna al seu nivell normal posteriorment (R. I. Scott et al., 1983^a; R. I. Scott et al., 1983^b). Fins i tot, estudis sobre la digestió anaeròbica d'algues han demostrat que la metanogènesi millora amb traces d'oxigen (S. J. Pirt i Y. K. Lee, 1983). També hi ha treballs en condicions termòfiles, sobre l'efecte que provoca l'oxigen en la digestió en discontinu de residu porcí, que evidencien que un lleuger airejament (2 volums d'aire per cada volum de substrat) no fa cessar completament l'activitat metanogènica, i que aquesta retorna al seu anterior nivell en 24 h sense afectar al pH, i augmentant la producció d' H_2 i de CH_4 (M. J. Bekers et al., 1984). Si s'augmenta el nivell d'oxigen, la metanogènesi s'inhibeix completament.

De fet, però, la majoria d'autors coincideixen en assenyalar que els metanògens són microorganismes estrictament anaeròbics, i requereixen un potencial red-ox negatiu menor de - 300 mV per al seu creixement (A. J. B. Zehnder i K. Wuhrmann, 1977; S. Nagai i N. Nishio, 1989). Ara bé, l'oxigen no mata als metanògens, ja que aquests poden estar exposats a l' O_2 , perdent l'activitat, i posteriorment, en baixar el potencial red-ox, tornar-la a recuperar (A. J. B. Zehnder i K. Wuhrmann, 1977).

2.2.1.4.1. Descarboxilació metanogènica de l'acetat.

La descarboxilació de l'acetat l'efectuen els microorganismes acetoclàstics satisfent una reacció global de respiració que pot

expressar-se com (F. E. Mosey, 1983^b; S. Ghosh et al., 1985; S. R. Harper i F. G. Pohland, 1986):



En aquesta descarboxilació, el carboni del CH_4 procedeix del carboni metílic, mentre que el carboni del HCO_3^- , que en solució proporcionarà CO_2 , es correspon amb el del grup carboxilat (J. G. Zeikus, 1983^b; C. Y. Lin et al., 1986).

Els bacteris acetoclàstics són la clau del procés anaeròbic, tant pel seu lent creixement (10 vegades inferior al dels facultatius), com pel control que exerceixen sobre el pH del medi en eliminar-hi l'acetat. Aquests factors els converteixen en reguladors metabòlics del procés global, ja que la digestió anaeròbica, a més del temps de tractament, depèn de la concentració de microorganismes actius en el digestor (J. S. Jeris i P. L. McCarty, 1965; J. G. Zeikus, 1980; J. A. Zeevalkink i W. Maaskant, 1984).

Aquests microorganismes, també són molt sensibles als canvis en el pH, tenint el rang òptim de treball en 6.7 - 7.4, àmbit on el bicarbonat té un gran poder de tamponament. Així, si la producció d'àcids és excessiva i el pH baixa, s'inhibeix l'activitat acetoclàstica. Sovint, quan la concentració d'acètic és massa gran, els propis bacteris canvien la seva tasca metanogènica per a formar àcids de cadena més llarga que l'acètic. Tot i això, si els àcids es poden eliminar a mesura que es van formant, la metanogènesi prossegueix a la màxima velocitat mitjançant la reacció de descarboxilació (G. L. Dugan i P. K. Takahashi, 1985).

Com a regla general, els metanògens són més sensibles als canvis de l'entorn que la resta de microorganismes que intervenen en la digestió anaeròbica donat el seu lent creixement. Conseqüentment, la digestió porta implícit el control necessari per a mantenir les condicions adients per al desenvolupament dels bacteris metanogènics. De cara a augmentar la seva velocitat de degradació, la qual cosa es necessària per a poder augmentar l'aportació de substrat, cal eliminar els compostos inhibidors i augmentar la biomassa metanogènica. Pel que fa a la temperatura òptima de metanogènesi, en el rang mesòfil pot situar-se en 30 - 40 °C.

Només s'ha trobat dos tipus de metanògens capaços de trencar l'acetat: els acetotròfics oxidants d' H_2 i els no oxidants d' H_2 . Els primers tenen una velocitat d'utilització d'acetat tres vegades més gran que els segons a concentracions d'acetat superiors als 200 mg/l. A pressions parcials d' H_2 superiors a 10^{-4} atm, els oxidants d' H_2 empren H_2/CO_2 en lloc d'acetat, mentre que el comportament dels no oxidants d' H_2 no es veu afectat per l' H_2 .

De fet l'hidrogen és el metabolit central del procés de digestió anaeròbica; i s'ha dit que aproximadament un terç del CH_4 és generat pels metanògens hidrogenotròfics. La major part d'aquest H_2 només és present al medi un període de temps molt curt, ja que és reutilitzat ràpidament (H. F. Kaspar i K. Wuhrmann, 1978; W. Gujer i A. J. B. Zehnder, 1983^a; W. Gujer i A. J. B. Zehnder, 1983^b). També s'ha demostrat que un descens en la concentració d' H_2 afecta al procés de digestió tant pel que fa a la producció de gas com a l'eliminació de AGV (J. Poels et al., 1985). Hi ha treballs a escala de laboratori (F. E. Mosey, 1983^a; F. E. Mosey, 1983^b; T. N. Whitmore et al., 1985) i de planta pilot (6 m³) (D. B. Archer et al., 1986) demostrant que la concentració d'hidrogen afecta a la degradació de molts compostos orgànics, i per tant pot ésser un bon índex per a mesurar l'estat metabòlic de la biomassa, ja que controla les proporcions de més d'un producte dels bacteris acidogènics (R. E. Hungate, 1966). Així quan la pressió parcial d' H_2 es manté en un nivell força baix, la majoria de carbohidrats es converteix en acetat, CO_2 , i H_2 , sense massa producció d'AGV; en canvi si la concentració d' H_2 augmenta es produeixen àcids més llargs i ramificats (R. K. Thauer et al., 1977). Ajustant la concentració d' H_2 en un digestor pot aconseguir-se un gas de sortida amb un 98.6 % de CH_4 , encara que s'inhibeixi una mica la degradació d'AGV, en especial del propiònic (R. Moletta et al., 1985^b).

La Taula 2.1 resumeix part de les investigacions realitzades per diferents autors, que poden trobar-se a la bibliografia, respecte de la influència de la concentració d' H_2 sobre la metanogènesi.

Els bacteris reductors de sulfats i de nitrats poden competir per l'acetat amb els bacteris acetotròfics, aconseguint velocitats de creixement celular força més elevades. Les reaccions de respiració dels competidors d'aquests metanògens són (S. R. Harper i F. G.

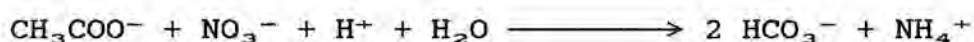
**TAULA 2.1. Efectes de l'hidrogen sobre la metanogènesi
a partir d'acetat:**

P. H₂ (atm)	Efecte descrit	Microorganismes
1.75	Inhibició total de la degradació d'acetat.	<i>M. mazeii</i> (T. J. Ferguson i R. A. Mah, 1983).
1.3	Cap efecte en la degradació d'acetat.	<i>Methanotherix soehngenii</i> (A. J. B. Zehnder et al., 1980).
1.0	Inhibició total de la degradació d'acetat.	<i>M. barkeri</i> (L. Baresi et al., 1978).
0.8	Baixant la concentració d'H ₂ en la fase aquosa fins a 1 mM comença la degradació de l'acetat.	<i>M. barkeri</i> sp. 227 (T. J. Ferguson i R. A. Mah, 1983).
0.8 - 0.5	Cap efecte en la degradació d'acetat.	<i>Acetoclàstiques</i> (L. Van den Berg et al., 1976).
0.7	Cap efecte en la degradació d'acetat.	Fangs de digestor (H. P. Smith, 1980).
0.22	Inhibició de la degradació d'acetat.	<i>M. barkeri</i> (S. 227) (M. Smith i R. A. Mah, 1978).

**TAULA 2.1. Efectes de l'hidrogen sobre la metanogènesi
a partir d'acetat (continuació):**

P. H₂ (atm)	Efecte descrit	Microorganismes
0.2	Inhibició de la degradació d'acetat.	<i>Acetoclàstiques</i> (L. Van den Berg et al., 1976).
0.1	Inhibició total de la degradació d'acetat.	<i>Methanosarcina</i> (S. TM-1)(S. H. Zinder i R. A. Mah, 1979).
0.04 - 0.01	Acumulació temporal d'acetat fins que augmenti la pressió parcial d'H ₂ .	<i>M. Barkeri</i> i fongs de rumen (D. O. Mountfort et al., 1982).
0.04 - 0.01	No s'acumula acetat ni H ₂ .	<i>M. barkeri</i> , fongs de rumen i <i>Methanobrevibacter</i> (D. O. Mountfort et al., 1982).
0.02	Trencament de l'acetat inhibít fins que s'arribi a 0.22 atm de pressió parcial d'H ₂ .	<i>M. barkeri</i> (S. MS) (M. J. McInerney i M. P. Bryant, 1981).
0.014	Cap efecte en la degradació d'acetat.	Fangs de digestor (H. F. Kaspar i K. Wuhrmann, 1978)

Pohland, 1986):



S'ha trobat que, almenys, hi ha dos mecanismes de degradació, que tenen lloc simultàniament en la transformació metabòlica de l'acetat en CH_4 : en un l'acetat és metabolitzat a CH_4 i CO_2 , i en l'altre a H_2 i CO_2 , el quals poden ésser transformats, mitjançant reaccions addicionals, en CH_4 . Aquest darrer mecanisme és més ràpid que el primer (M. P. Bryant et al., 1977; H. Weber et al., 1984).

No hi ha acord entre els diferents autors sobre el percentatge de carboni convertit en CH_4 , CO_2 i biomassa celular. Així, mentre N. Nishio et al. (1984) troben que aquests percentatges són del 43, 46, i 11 % respectivament emprant acetat com a substrat, H. Weber et al. (1984) troben els percentatges respectius de 58, 30, i 4 - 15 %.

Els microorganismes acetoclàstics són incapaços d'assimilar formiat (B. A. Huser et al., 1982; H. P. Zabel et al., 1984), però algun d'ells pot degradar metanol, metilamines, i H_2/CO_2 (K. R. Sowers et al., 1984).

2.2.1.4.2. Oxidació metanogènica de l' H_2 .

La reacció d'oxidació metanogènica de l' H_2 produït en etapes anteriors, o de reducció del CO_2 , per a donar CH_4 , que ja fou proposada per J. S. Jeris i P. L. McCarty (1965), és una reacció que té lloc mitjançant una associació de co-enzims no gaire habitual, i que pot expressar-se com (F. E. Mosey, 1983^b; S. Ghosh et al., 1985; R. S. Wolfe, 1985; C. Y. Lin et al., 1986; S. R. Harper i F. G. Pohland, 1986):



Aquesta reacció és també la hidrogenació acetogènica que efectuen els homoacetògens, que per tant entren en competició per l' H_2 amb els metanògens, a l'igual que hi competeixen altres

microorganismes, principalment els reductors de sulfats i de nitrats, que com en el cas dels acetoclàstics són capaços d'obtenir velocitats de creixement més elevades. Les reaccions de respiració d'aquests competidors, que sovint es troben en l'inòcul de porc i de vaca, però que la seva concentració, afortunadament, disminueix molt de pressa en condicions anaeròbiques o quan desapareix el nitrat residual, són (M. Labat i J. L. García, 1986; S. R. Harper i F. G. Pohland, 1986):



La velocitat de producció de CH_4 és molt superior (unes 100 vegades) a partir d' H_2 i CO_2 , productes habituals en les fermentacions anaeròbiques com pot veure's a la Figura 2.2, que a partir d'àcid acètic, ja que els microorganismes involucrats creixen molt més ràpidament. A més, els oxidants d' H_2 formen el grup majoritari pel que fa al nombre d'espècies (A. W. Lawrence i P. L. McCarty, 1969; D. C. Augenstein et al., 1977; W. Gujer i A. J. B. Zehnder, 1983^b).

Quan la matèria a degradar estigui constituïda principalment per materials de fàcil degradació (sucres, midó soluble, glucosa, etc.), la fermentació serà més ràpida i tindrà un rendiment òptim, donat l'estalvi de temps en les etapes més lentes del procés. En aquest cas, la fase de metanogènesi a partir de l'acetat, preponderant en el digestor, serà qui limiti la velocitat del procés (A. W. Lawrence i P. L. McCarty, 1969; H. F. Kaspar i K. Wuhrmann, 1978; A. Bories, 1985; G. Endo et al., 1986). Ara bé, si la matèria a degradar està constituïda fonamentalment per substàncies complexes, com ara matèries vegetals cel·lulòsiques o ligno-cel·lulòsiques, la fase d'hidròlisi és la que limita la velocitat global del procés i el rendiment de la digestió anaeròbica; de manera que l'etapa de fermentació per a la cel·lulosa necessitarà més temps que la de metanogènesi per a dur a terme la tasca corresponent (S. Ghosh et al., 1975; A. Bories, 1985; T. Noike, et al., 1985; G. Endo et al., 1986).

Com s'esdevé en el cas dels microorganismes acetotròfics, existeix un mecanisme alternatiu en el que a partir de la barreja H_2/CO_2 es produeix acetat. Però hi ha microorganismes, com és el cas del *Methanobacterium wolfei*, que s'alimenta exclusivament d' H_2 i CO_2 per a produir CH_4 (J. Winter et al., 1984). El primer productor d'acetat a partir d' H_2 i CO_2 aïllat fou el *Clostridium aceticum* (K. T. Wieringa, 1936). Posteriorment s'han anat trobant, i describint comportaments i condicions òptimes de creixement d'altres microorganismes productors d'acetat a partir d' H_2/CO_2 (J. A. Leigh et al., 1981; R. Kerby i J. G. Zeikus, 1983; B. Ollivier et al., 1985).

Algunes de les espècies consumidores d' H_2/CO_2 també són capaces de consumir formiat (M. J. B. Paynter i R. E. Hungate, 1968), com ara el *Methanocorpusculum parvum* que s'alimenta d' H_2/CO_2 , de formiat, i de 2-propanol/ CO_2 (G. Zellner et al., 1987). Mentre que hi altres microorganismes que s'alimenten també d' H_2 i CO_2 per a produir CH_4 ; però necessiten acetat, formiat, metanol, o algun altre substrat per al seu creixement (H. P. Zabel et al., 1984).

Existeixen uns quants bacteris, anomenats metanòtrofs, capaços d'oxidar el CH_4 a CO_2 mitjançant una sèrie de complicades reaccions (M. E. Lidstrom et al., 1984). Estudis realitzats sobre aquests bacteris han demostrat la seva capacitat per a oxidar, també, a un gran nombre d'hidrocarburs (C. Anthony, 1982); i avui dia hom sap que la major part dels microorganismes metanotròfics només creixen en substrat de CH_4 , per bé que n'hi ha uns quants que són capaços de créixer emprant compostos multi-carbonats (metanòtrofs facultatius), encara que són força vulnerables.

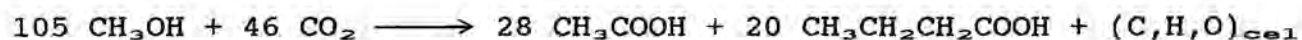
Hi ha força autors que coincideixen en l'observació de CO a nivell de traces en digestions realitzades en condicions estrictament anaeròbiques (R. Conrad i R. K. Thauer, 1983; L. Daniels et al., 1984; J. A. Krzycki i J. G. Zeikus, 1984). La procedència d'aquest CO encara no és gaire clara, però per recents estudis realitzats en cultiu mixt i alimentant àcid acètic, pot detectar-se en el biogàs una petita quantitat de CO, que a les 24 h de la posta en marxa és de l'ordre d'uns centenars de ppb, concentració que no depèn del nivell inicial d'acètic. Si s'alimenta etanol, la concentració màxima de CO també s'aconsegueix a les 24 h de la posta en marxa, és de l'ordre de milers de ppb, i tampoc depèn de la

concentració inicial d'etanol. El cas en que la concentració de CO arriba a ésser màxima es produeix quan s'alimenta metanol, però aquesta concentració sí que és funció de la concentració inicial de metanol encara que s'assoleixi també a les 24 h de la posta en marxa. De la mateixa manera s'ha posat de manifest que la producció de CH₄ és molt més ràpida a partir de etanol o metanol que no pas d'àcid acètic (R. F. Hickey et al., 1987).

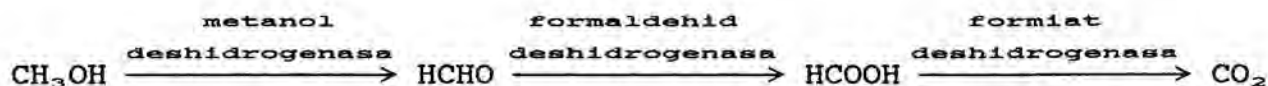
Cal afegir que el CH₄ produït és força insoluble, i per tant la seva concentració no pot augmentar fins a fer-se inhibidora per als microorganismes, contràriament al que succeeix en la fermentació etanòlica. El cas del CO₂ és força diferent, doncs un residu molt diluït permet proporcionalment més CO₂ dissolt (B. Frostell, 1985).

2.2.1.4.3. Degradació metilotròfica.

Les poblacions bacterianes emprades en la digestió anaeròbica normalment són mixtes. Per això, hi intervenen molts altres bacteris com poden ésser els metilotròfics, caracteritzats per la seva habilitat per a reduir els compostos monocarbonats, com ara el metanol, i convertir-los en compostos multi-carbonats. Així, l'*Eubacterium Limosum* produeix una barreja d'àcid acètic i d'àcid butíric, quan creix metilotròficament, segons el següent esquema de reacció (M. Blaut et al., 1985; P. Loubiere et al., 1986):



Altres microorganismes metilotròfics segueixen la ruta de degradació (C. Anthony, 1982):



El potencial biotecnològic dels bacteris metilotròfics és doble: biocatàlisi de compostos específics emprant enzims oxidants únics, i síntesi de productes químics específics i biopolímers emprant substrats relativament econòmics com és cas del metanol. De fet, les espècies *Methanosarcina* són presents al rumen de vaques i ovelles, on s'alimenten de metanol o metilamines, però l'acetat no és convertit

en CH₄ en el rumen dels animals (T. L. Miller i J. Wolin, 1986).

El metanol, que és l'únic alcohol capaç d'ésser catabolitzat pels microorganismes metanogènics (H. Sahm, 1984), i s'origina principalment en la degradació de la pectina i la lignina s'acumula menys que l'acetat donat que les *Metanosarcines* poden emprar-lo a una velocitat molt superior a la d'aquest (K. R. Sowers et al., 1984).

El percentatge de carboni convertit en CH₄, CO₂, i biomassa celular és del 22.2, 70.2 i 5.6 % respectivament emprant format com a substrat i del 60, 20 i 13 % respectivament emprant metanol (que és el més alt) com a substrat (N. Nishio et al., 1984).

Val a dir que en totes aquestes etapes de la digestió anaeròbica es presenta el metabolisme secundari; és a dir, un procés que condueix a la generació de productes metabòlics que no són essencials per al creixement (J. R. Quayle, 1980).

2.2.2. Tipus de residus a digerir.

L'aliment que empra la biomassa involucrada en el procés de digestió anaeròbica es compon de substàncies orgàniques complexes amb una relació DBO:N:P aproximada de 100:5:1.

Pel que fa a la degradació biològica d'aquest aliment, cal deixar clars tres termes importants: biodegradable, recalcitrant i persistent. El terme biodegradable s'aplica a aquells compostos susceptibles d'ésser transformats biològicament en altres compostos diferents; per tant, són els que interessa digerir. Pot donar-se el cas en que un compost orgànic biodegradable es degradi biològicament en determinades condicions i no ho faci en altres. Quan la degradació d'un compost depèn de les condicions del seu entorn, se l'anomena compost persistent a aquestes determinades condicions en que no es degrada. El terme recalcitrant s'aplica a aquells compostos que no poden degradar-se mitjançant sistemes de tractament biològic; de manera que els mots biodegradable i recalcitrant són mútuament excloents i venen determinats per les propietats intrínseques dels

compostos orgànics, que alhora queden delimitades per llur estructura molecular (A. T. Bull i J. H. Slater, 1982; C. P. L. Jr. Grady, 1986).

Quan més alta sigui la biodegradabilitat d'un residu, més disminuiran el volum requerit de digestor, les pèrdues de calor al llarg del procés, l'energia necessària per a escalfar-lo i bombejar-lo, i la quantitat de residu sec que romandrà després de la fermentació (J. T. Pfeffer, 1982).

Atès que el tractament comú de la majoria de residus, mitjançant sistemes anaeròbics, requereix la dilució des del seu estat natural fins a un contingut en sòlids raonable (G. L. Dugan i P. K. Takahashi, 1985), els substrats a digerir poden classificar-se, en funció del seu estat físic, en (I. Pérez et al., 1983):

- i. Sòlids. Fonamentalment no bombejables.
- ii. Semi-sòlids. Acostumen a posseir quantitats importants de matèries decantables, contenen més del 4 % en ST, i normalment poden bombejar-se.
- iii. Líquids. La concentració de ST és menor o igual al 4 % i són, evidentment, bombejables.

Les característiques físiques dels residus digerits a Europa són molt variades; mentre que a Espanya són principalment líquids, bàsicament per l'aplicació a la digestió dels purins de porc (J. Rieradevall, 1984).

La digestió anaeròbica troba aplicació en els residus forestals (D. L. Klass, 1976), agrícoles (E. C. Clausen et al., 1977; R. Torres i J. Mata-Àlvarez, 1987), urbans (W. Gujer i A. J. B. Zehnder, 1983^b; A. Martínez-Viturtia i J. Mata-Àlvarez, 1987; J. Mata-Àlvarez i F. Cecchi, 1990), alguns d'industrials (J. Poels i W. Verstraete, 1984), i en collites d'algues especialment cultivades com el jacint d'aigua (*Eichhornia crassipes*). Les possibilitats que presenta aquesta alga d'ésser un bon substrat per a la digestió anaeròbica ja es va proposar l'any 1929 (H. K. Sen et al., 1929). Tots aquests residus estan constituïts bàsicament per cel·lulosa, hemi-cel·lulosa i lignina,

que són bones fonts de carboni per als bacteris involucrats en aquests processos, com també ho són els greixos, els carbohidrats (en especial quan es presenten en forma de sucre senzill), i les proteïnes (J. T. Pfeffer, 1982).

En un estudi realitzat per A. Shiralipour i P. H. Smith (1984) es posa de manifest que, de les plantes aquàtiques verdes, la que proporciona una quantitat més elevada en CH_4 és el jacint d'aigua; del forratge i plantes verdes terrestres, la major producció de CH_4 correspon al *Sugar sorghum* (planta asiàtica semblant al blat); de les arrels i tubèrculs, alts productors de CH_4 , la patata dolça (*Ipomoea batatas*) és la que més en genera; de les algues, la que més n'origina és l'alga verda *Gracilaria tikvahiae*. Les fustes aporten una producció de CH_4 molt baixa i, a més, necessiten certs pretractaments; mentre que dins dels vegetals i cereals n'hi ha de molt productors.

A Europa, i de forma especial a Espanya, la digestió anaeròbica s'ha aplicat majoritàriament als residus agrícoles. Recentment, però, ha guanyat interès la digestió anaeròbica de residus industrials.

Per a incorporar microorganismes a la digestió anaeròbica s'han emprat força inòculs diferents: gallinassa (L. M. Jr. Safley et al., 1987), residu porcí (P. N. Hobson i I. McDonald, 1980; T. Y. Yeole et al., 1985), jaç, del que cal tenir en compte que tot i que és menys biodegradable que el purí de porc o que la gallinassa, el seu potencial per a la producció de CH_4 i el benefici que proporciona la seva utilització en granges és força important (D. T. Hill, 1982; R. Torres i J. Mata-Àlvarez, 1987), etc.

Segons el residu a digerir, l'etapa limitant de la velocitat del procés de digestió serà una o altra de les indicades en la secció 2.2.1. Així, en l'excrement de vaca, residu de més alt contingut en lignines si es compara amb el de bou, pollastre, o cavall, per exemple (D. J. Hills i D. W. Roberts, 1981), l'etapa limitant del procés serà la hidròlisi. Contràriament, en l'excrement de porc, pobre en lignines i cel·luloses, l'etapa limitant de la velocitat del procés serà la metanogènesi (C. Aubart i F. Bully, 1984).

2.2.3. Factors que influencien la digestió anaeròbica.

Els principals paràmetres que afecten a la velocitat de producció de biogàs, al contingut de CH_4 en aquest biogàs, i al percentatge de matèria degradada en la digestió anaeròbica a partir de substàncies orgàniques són: contingut en SV, pH, presència de substàncies tòxiques i relació C:N:P de la matèria a digerir; la temperatura, pH, concentració d'AGV, i contingut de ST i SV dins del digestor; qualitat i quantitat produïda de residu estabilitzat, que es veurà a la secció 2.4 (H. Sahm, 1984; E. L. Stover et al., 1985; G. L. Dugan i P. K. Takahashi, 1985), i altres factors importants, relacionats amb el sistema experimental, que es veuran detalladament a la secció 2.2.4.

2.2.3.1. Influència de la temperatura.

La temperatura és un paràmetre físic força important en qualsevol procés bioquímic; per tant, també ho serà en la digestió anaeròbica, tant a escala de laboratori com a escales superiors.

W. Rudolfs (1927) demostrà que el volum total de gas produït, a partir d'una determinada quantitat de residu, és independent de la temperatura de treball, però la velocitat de digestió augmenta en incrementar la temperatura. Posteriorment, s'ha trobat que la ruta a seguir en la transformació de la matèria orgànica depèn de la temperatura de digestió (G. L. Dugan i W. J. Oswald, 1968; A. Wellinger, 1985). Així, l'anàlisi d'AGV en un digestor que empra residu ramader com a substrat, i opera a 25 °C, dona un contingut en AGV ramificats del 87 - 88 %, predominant l'iso-butíric i l'iso-valèric; mentre que el mateix digestor, emprant el mateix substrat, però operant a 35 °C, només proporciona un contingut en AGV ramificats del 38 %. Aquestes dades evidencien que, tot i que el rendiment total de la fermentació acidogènica és aproximadament constant per a qualsevol temperatura, la distribució de productes (AGV) depèn de la temperatura de treball, especialment en el rang termòfil (R. J. Zoetemeyer et al., 1982^a). La fort acumulació d'AGV ramificats produïda a baixes temperatures inhibeix la formació de CH_4 , com es veurà a la secció 2.2.3.3 (G. P. Kalle i K. K. G. Menon,

1984). Estudis realitzats en aquest sentit han provat que l'àcid acètic és el producte més abundant a temperatures de 15 - 35 °C (G. Endo et al., 1983); que els àcids que més aviat s'acumulen, en especial per una davallada brusca de la temperatura, són els ramificats, sobretot l'iso-butíric, l'iso-valèric, i l'iso-caproic (M. W. Peck et al., 1986); i que un descens sobtat en la temperatura té un impacte negatiu, tant en la qualitat de l'efluent com en la producció de biogàs (E. L. Stover et al., 1985). Per tot això, M. W. Peck et al. (1986) recomanen que quan hi ha una davallada de la temperatura per problemes en el sistema calefactor o d'altre mena, es torni a recuperar la temperatura de treball el més ràpidament possible, i no alimentar mentre no s'assoleixi aquesta. Així, s'aconsegueix una menor fluctuació del pH, restaurar la producció de biogàs en el mínim temps, i no acumular AGV. D'igual manera, els canvis en la temperatura d'un procés cal fer-los lentament, al voltant d'1 °C/dia, per tal que els microorganismes s'adaptin sense davallada en el seu procés metabòlic, encara que la velocitat del metabolisme pugui canviar.

Segons P. Llabrés-Luengo i J. Mata-Àlvarez (1988), la concentració d'AGV augmenta lleugerament amb la temperatura, com a resultat d'una velocitat d'hidròlisi superior. Els autors indiquen que l'efecte de la temperatura no és tan gran com el del TRH, cosa per la qual apunten que, considerant l'economia global del procés, resulta més econòmic augmentar els costos de bombeig en detriment dels costos de calefacció.

G. M. Fair i E. W. Moore (1934) demostren que hi ha dues temperatures òptimes per al tractament anaeròbic, l'una entre 28 i 33 °C, i l'altra entre 55 i 60 °C. De llavors ençà, la digestió anaeròbica es classifica, segons la temperatura d'operació, en:

- i. Psicròfila: Quan es treballa a temperatures inferiors als 20 °C. S'aplica fonamentalment al tractament d'aigües residuals (G. Endo et al., 1983; M. Bardulet et al., 1987), ja que les baixes temperatures (normalment l'ambiental) poden proporcionar estalvis importants en l'energia requerida pel procés (I. W. Koster i G. Lettinga, 1985). La temperatura mínima d'operació, per tal de generar una producció apreciable de biogàs, en aquests microorganismes, està al voltant dels 15 °C (G. L. Dugan

i W. J. Oswald, 1968), i de fet A. F. M. Van Velsen et al., (1979) troben que, emprant residu porcí com a substrat, a 13 °C, no s'observa producció de CH₄. A partir dels 15 °C un augment de temperatura comporta un augment en la velocitat de producció de biogàs (J. T. Pfeffer, 1974).

- ii. Mesòfila: Quan la temperatura de treball es troba entre 20 i 45 °C. Aquest és el rang de temperatures més estudiat, el més emprat actualment, i s'ha aplicat a residus de tota mena (S. Ghosh i D. L. Klass, 1978; J. A. Eastman i J. F. Ferguson, 1981; B. A. Rijksen, 1981^a; R. J. Zoetemeijer et al., 1982^b; G. E. Powell et al., 1983; J. Poels i W. Verstraete, 1984; A. Martínez-Viturtia i J. Mata-Àlvarez, 1987; R. Torres i J. Mata-Àlvarez, 1987). L'augment de temperatura, respecte del rang psicròfil, implica una activació de les diferents cinètiques de creixement microbià i, per tant, un augment en la velocitat de producció de biogàs. De fet, en el rang 20 - 40 °C, la producció de CH₄ augmenta amb la temperatura, augment molt més pronunciat fins als 25 °C. En la digestió mesòfila, l'òptim de producció de biogàs, tenint en compte el balanç energètic, és funció dels microorganismes presents al digestor i del substrat alimentat, motiu pel qual poden trobar-se dades molt discordants entre els diferents autors. Així, A. F. M. Van Velsen et al. (1979) situen l'òptim del balanç energètic en 27 - 30 °C, mentre que centren la temperatura òptima del metabolisme biomàssic al voltant dels 40 °C, temperatura a la que recomanen treballar quan no hi ha massa problemes econòmics. M. Pichon (1984) situa el rang òptim en 33 - 40 °C. K. Tanaka et al. (1984), en una fermentació metanogènica d'àcid acètic, situen la temperatura òptima en 37 - 47 °C. J. T. Pfeffer (1974) situa l'interval òptim de treball en 35 - 42 °C. Altres autors indiquen un marge òptim més estricte, com J. Mata-Àlvarez i A. Martínez-Viturtia (1986), que el situen en 36 - 38 °C; mentre que per exemple G. Endo et al. (1983) asseguren que l'activitat dels bacteris acidogènics és màxima a 35 °C, que de fet és la temperatura més emprada (G. L. Dugan i W. J. Oswald, 1968; J. T. Pfeffer, 1974; S. Ghosh i M. P. Henry, 1982; G. Endo et al., 1983; M. Pichon, 1984; D. Verrier et al., 1983; A. J. Mata-Àlvarez i Martínez-Viturtia, 1986; R. Torres i J. Mata-Àlvarez, 1987).

iii. Termòfila: Quan la digestió es du a terme a temperatures superiors als 45 °C. Les temperatures termòfiles permeten disminuir el temps de retenció hidràulic (TRH), concentrar més l'aliment, augmentar encara més la producció de biogàs, i proporcionen una destrucció més elevada de patògens que les mesòfiles; però l'aportació energètica per a mantenir la temperatura del sistema resulta massa elevada. Sovint, també presenta problemes d'estabilització ja que els bacteris termòfils són molt més sensibles que els mesòfils, tant pel que fa a les fluctuacions de temperatura, com als canvis en la concentració de l'aliment, com a les concentracions elevades de nitrogen amoniacal (probablement per l'augment de la fracció d' NH_3 lliure amb la temperatura com postulen A. F. M. Van Velsen et al. (1979)), com als tòxics (J. M. Scharer i M. M. Young, 1979; R. J. Zoetemeyer et al., 1982^a; J. Puolanne i S. Kiiskinen, 1984; J. Rieradevall, 1984). Per tot això, molts autors han perdut l'interès en la seva aplicació, tot i que

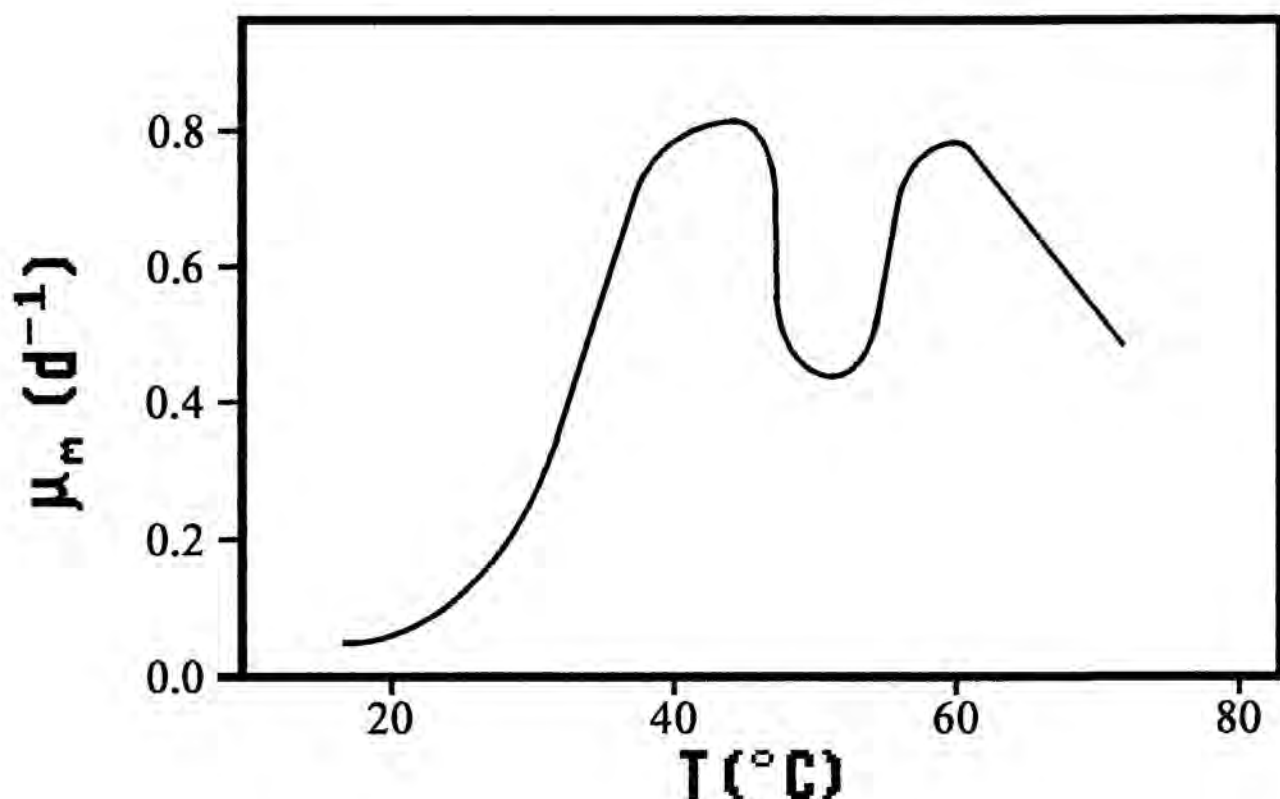


Figura 2.3. Influència de la temperatura sobre μ_m .

molts d'ells l'apliquin amb èxit en l'etapa hidrolítica de digestions en dues fases de residus de difícil degradació (D. Verrier et al., 1983). En la digestió termòfila, M. Pichon (1984) situa l'òptim de producció de biogàs, tenint en compte el balanç energètic, al voltant dels 55 °C, coincidint amb J. T. Pfeffer (1974) que dona un marge òptim de 55 - 60 °C. El balanç energètic global, però, acostuma a ésser desfavorable en aquest rang de temperatures.

En la Figura 2.3 poden apreciar-se dos màxims de μ_m (màxima velocitat específica de creixement), que corresponen als rangs òptims per als processos mesòfil i termòfil (Y. R. Chen i A. G. Hashimoto, 1979).

Segons A. G. Hashimoto et al. (1982), el coeficient de rendiment del creixement, Y , i les constants cinètiques, presenten un màxim al voltant dels 33 °C, després decreixen i, a partir d'uns 40 °C, no garanteixen l'estabilitat del procés.

Quan es parla de l'efecte de la temperatura és important assenyalar que la temperatura actua de forma desigual sobre les diferents constants de creixement. La velocitat d'eliminació de substrat (o velocitat de producció de CH_4) és la més important, però Y i la velocitat específica de creixement dels microorganismes, μ , també depenen de la temperatura (M. Henze i P. Harremoës, 1983).

Pot treballar-se en un ampli rang de temperatures, però val a dir que el resultat de treballar a una temperatura o a una altra serà l'obtenció d'una població bacteriana diferent, amb el conseqüent comportament desigual tant pel que fa a la producció de gas com a la degradació del residu, cadascuna de les quals tindrà una temperatura òptima de degradació. De fet, la característica important de la temperatura és que cal mantenir-la constant donat el desigual comportament dels microorganismes involucrats en la digestió anaeròbica. Així, tenint en compte les diferents velocitats de creixement cel·lular, els bacteris acidogènics poden adaptar-se molt més ràpidament als canvis de condicions que no pas el metanògens, la qual cosa pot provocar una acumulació de productes metabòlics (AGV), i desequilibrar el sistema.

La temperatura òptima de digestió depèn del substrat, tal i com ja s'ha comentat; així per exemple, la conversió en biogàs de l'hemi-cellulosa és superior a la de la cellulosa i la proteïna en condicions mesòfiles (35 °C), mentre que en condicions termòfiles (55 °C) és menor. Igualment, la conversió de la cellulosa a ambdues temperatures és molt similar, però la de l'hemi-cellulosa és força diferent (S. Ghosh et al., 1985), el que confirma que la digestió de residus orgànics solubles és lleugerament més ràpida a 55 °C que a 35 °C (A. K. Basu i E. Leclerc, 1975).

Com en la majoria de reaccions físico-químiques i biològiques, l'efecte de la temperatura sobre la velocitat de reacció segueix la llei d'Arrhenius (A. G. Hashimoto et al., 1982):

$$k = A \cdot \exp[-E/(R \cdot T)] \quad (2.1)$$

on k és la constant de velocitat de la reacció; E és l'energia d'activació (cal/mol) per a la reacció en qüestió; R és la constant dels gasos ideals (1.99 cal/K); T és la temperatura absoluta (K) de reacció; i A és la constant d'integració, que depèn de la freqüència de formació del complex activat dels reactants.

L'energia d'activació és una constant força valuosa ja que permet pronosticar la influència de la temperatura sobre la velocitat de creixement celular en un rang de temperatures normal. Qualsevol canvi en l'energia d'activació indicarà diferències en el control de la velocitat de la reacció o en la regulació metabòlica de les molècules reactants del procés biològic. Ara bé, freqüentment, l'efecte de la temperatura sobre la velocitat d'una reacció bioquímica s'expressa en termes d'un factor de correcció de temperatura, $Q(10)$, que indica la magnitud de l'augment de k quan la temperatura augmenta 10 °C, o pel coeficient de temperatura, θ , el valor del quals oscil·la entre 1 i 1.1, i es defineix com (W. W. Jr. Eckenfelder, 1966; Metcalf-Eddy, 1977; A. G. Hashimoto et al., 1982):

$$\frac{k_1}{k_2} = \theta^{(T_1 - T_2)} \quad (2.2)$$

A. G. Hashimoto et al. (1981^a) han trobat que la influència de la temperatura sobre el creixement d'un cultiu anaeròbic mixt (o la màxima velocitat específica de creixement cel·lular, μ_m , que ve a ésser el mateix), per al rang de temperatures 20 - 60 °C, pot descriure's mitjançant la següent relació empírica:

$$\mu_m = 0.013 \cdot T - 0.129 \quad (2.3)$$

2.2.3.2. Influència dels temps de retenció.

Els temps de retenció són un altre factor important que afecta a la producció de gas, i cal distingir entre el temps de retenció hidràulic (TRH) i el temps de retenció dels sòlids (TRS); que, en funció del sistema experimental, poden coincidir (quan no s'empra cap mètode per a retenir la biomassa) o no. D'aquests, el TRH pot modificar-se alterant el cabal d'entrada, i ambdós condicionen la mida del digestor a emprar (J. L. Lequerica et al., 1980; A. Wellinger, 1985). Cal assenyalar, també, l'existència d'un temps de retenció per a la biomassa que, donada la dificultat de la seva determinació, normalment no es considera, però que generalment no coincideix amb el TRS, ja que no tots els sòlids considerats en aquest són biològics.

El temps necessari per a la digestió d'un substrat determinat depèn de la temperatura de treball, i varia segons la concentració de matèria orgànica, o DBO, i composició del substrat a digerir.

En tots aquells sistemes on sigui possible disminuir el TRH sense pèrdua significativa de rendiment, l'economia del sistema es farà més favorable. Però cal tenir en compte que una disminució en el TRH també pot provocar l'arrossegament dels anaerobis de més lent creixement (els metanògens), que motivaria l'acumulació d'AGV, inhibint la digestió (A. W. Khan et al., 1983).

El TRH es defineix com el quocient entre el volum del digestor, V, i el cabal d'alimentació, Q; que equival a l'invers de la velocitat de dilució, D:

$$TRH = V/Q = 1/D \quad (2.4)$$

El TRS, que s'aproxima al temps que els microorganismes romanen al digestor, es defineix com (B. Frostell, 1985):

$$\text{TRS} = \frac{V \cdot X_r}{Q \cdot X_e} = \text{TRH} \frac{X_r}{X_e} \quad (2.5)$$

on X_r i X_e són les concentracions biomàssiques mitges en el digestor i l'efluent respectivament.

La importància d'aquest TRS rau en l'existència d'un TRS_{\min} (Temps de Retenció de Sòlids mínim), per sota del qual els bacteris no es reproduïxen tant ràpidament com per a compensar la velocitat a la que són arrossegats, produint-se el "wash out". Aquest TRS_{\min} depèn de la velocitat òptima de creixement dels microorganismes, que alhora, ve determinada pel tipus de microorganismes presents al digestor, per la concentració i composició del substrat, i per la temperatura de treball (B. Frostell, 1985).

Mitjançant observacions microscòpiques, s'ha confirmat que a cada TRH s'adapten uns microorganismes determinats (K. Teramachi i T. Takakuwa, 1985), i igualment, el tipus de metanògens predominants en un digestor canvia segons ho fa el TRS. Així, mentre que les *Methanosarcines* són predominants a TRS curts, les *Methanothrix* predominen a TRS llargs (T. Noike et al., 1985).

Segons A. G. Hashimoto et al. (1982) les constants cinètiques i el coeficient del rendiment de creixement no es veuen gaire afectats pel temps de retenció aplicat al digestor.

Un digestor metanogènic que empri una barreja d'àcids, pot operar de forma estable i eficient a concentracions de substrat més elevades, o a menors TRH, que els digestors que emprin un sol àcid com a substrat. De fet, un augment en la concentració de substrat alimentat afectarà negativament només a la degradació del propionat; mentre que una disminució del TRH inhibirà significativament la degradació d'acetat i de propionat (C. Y. Lin et al., 1986).

En el cas de la digestió seca, P. Llabrés-Luengo i J. Mata-Àlvarez (1988), publiquen un estudi en el que observen l'efecte

de la concentració inicial d'inòcul, del TRH, i de la temperatura en l'etapa hidrolítica. Els autors conclouen que d'aquests paràmetres, el TRH és el que més afecta la digestió. La concentració inicial d'inòcul només l'afecta els 5 o 6 primers dies, en els que, a més concentració d'inòcul, es produeixen més AGV, donada la diferent concentració inicial de microorganismes.

2.2.3.3. Influència dels AGV i del pH.

Els AGV són un altre paràmetre important de la digestió anaeròbica ja que són els principals intermediaris del procés. Tant aquests com els àcids grassos de cadena llarga són inhibidors potencials de la formació de CH_4 (P. L. McCarty i R. E. McKinney, 1961^a; J. F. Andrews, 1969).

L'efecte inhibidor dels AGV és degut a la formació d'àcids ramificats, afavorida, com ja s'ha comentat, a baixes temperatures. Aquest efecte ja s'observa a 50 ppm pel cas de l'àcid iso-butíric. Ara bé, poden addicionar-se microorganismes com els *Rhodotorula*, capaços de créixer en medi iso-butíric i fer completament reversible aquesta inhibició. Així doncs, pel que fa a la inhibició per AGV d'un digestor, no només caldrà tenir en compte la concentració d'aquests, sinó també la seva composició (G. P. Kalle i K. K. G. Menon, 1984), on haurà de predominar el menys tòxic, que és l'acètic, tot i que a elevades concentracions també inhibeix el creixement bacterià (E. L. Iannotti i J. R. Fischer, 1984).

L'àcid propiònic és un producte intermedi important en els ecosistemes microbians de fermentació anaeròbica, i el seu efecte inhibidor és superior al dels demés AGV, ja que l'acetogènesi del propionat és molt més sensible que no pas, per exemple, la del butirat (J. S. Jeris i P. L. McCarty, 1965; R. Moletta et al., 1981; C. Segretain i R. Moletta, 1987). Quan es presenta una barreja d'AGV, la utilització del propionat queda força inhibida per la presència d'acetat. Ara bé, quan el propionat s'emptra com a única font de carboni, la velocitat d'utilització d'aquest és força ràpida fins que no s'acumula en el medi una concentració significativa d'acetat (D. F. Radcliffe, 1984).

La inhibició dels microorganismes acetoclàstics per excés d'AGV es manifesta amb una forta davallada en la producció de biogàs, seguida d'un descens, encara més acusat, en la producció de CH_4 comparada amb la de CO_2 (G. L. Dugan i P. K. Takahashi, 1985).

Els àcids grassos de cadena llarga, abundants en els greixos naturals, també poden inhibir moltes reaccions essencials de la digestió anaeròbica. Respecte d'aquesta inhibició s'ha trobat que l'addició de CaCl_2 redueix l'efecte inhibidor d'aquests àcids, que arriba a ésser totalment reversible abans que la seva concentració es faci tòxica; però no quan ja ho és (K. Hanaki et al., 1981; I. W. Koster, 1987). I. W. Koster i A. Cramer (1987) comparen l'efecte inhibidor/tòxic, de 4 àcids grassos saturats de cadena llarga (caprílic, càpric, làuric, i mirístic) i 1 d'insaturat (oleic), sobre la formació de CH_4 a partir d'acetat en els fangs d'un digestor UASB ("Up-flow Anaerobic Sludge Blanket"), on els metanògens acetoclàstics predominants eren *Methanothrix* spp. Els autors troben que l'àcid làuric és el més inhibidor (veure Taula 2.2). L'efecte inhibidor de l'àcid oleic és lleugerament menor al del làuric, mentre que l'àcid caprílic és només lleugerament inhibidor. En la pràctica, quan es presenta una barreja d'inhibidors, cal esperar que l'efecte inhibidor sigui més gran que el provocat per un inhibidor aïllat, donat el sinergisme que pot produir-se entre els diferents compostos (I. W. Koster i A. Cramer, 1987).

La majoria de les reaccions que s'esdevenen en la digestió anaeròbica involucren la formació i/o consum de protons, de manera que el valor del pH dins del digestor és un important indicador de l'estat del procés bioquímic; amb l'avantatge d'ésser un paràmetre senzill de mesurar, i d'estar íntimament lligat a la concentració d'AGV i a la capacitat de tamponament del medi.

Els bacteris involucrats en la fase acidogènica toleren bé els pH baixos, i continuen la producció d'àcids sense inhibició important, encara que la metanogènesi estigui inhibida. El seu pH òptim pot situar-se en el marge 5 - 6; tot i que G. Endo et al. (1983), estudiant el rang 2.7 - 6.4 de pH, troben que la biomassa acidogènica augmenta en fer-ho el pH fins al valor 5.2, mentre que la velocitat específica d'utilització de substrat i de producció d'àcids són òptimes a 3.6 - 4.5. Altres autors asseguren que els valors

òptims per a l'acidogènesi estan al voltant de 6, pH al que la distribució de productes és força constant i està format pels àcids butíric, propiònic, acètic, fòrmic, i làctic, i per metanol. Les quantitats relatives d'aquests productes depenen de la velocitat de dilució i, sobretot, del valor del pH de cultiu; de tal manera que seleccionant un valor adequat de pH, llevat de l'àcid propiònic, qualsevol d'aquests pot convertir-se en producte majoritari (R. J. Zoetemeijer et al., 1982^c; W. Witty i H. Märkl, 1986).

Els valors de pH normalment aplicats s'inclouen en el rang 4 - 7, i l'òptim depèn principalment de la composició química del substrat emprat. Així per exemple, per a la fase d'acidogènesi, i emprant com a substrat pells de mandarina, N. Nishio et al. (1982) troben que el pH òptim de treball està entre 7.5 i 8.0, rang en el que es degrada un 85 % del carboni de la pell; mentre que en condicions àcides, la degradació d'aquesta pell no és superior al 50 %. Si el substrat és sucrosa s'ha trobat que el pH òptim d'acidogènesi és de 6.0 (I. de la Torre i G. Goma, 1981).

Tenint tot això en compte, es comprèn que els pH òptims trobats, per diferents autors, siguin força variats: 5.1 - 5.2 (J. A. Eastman i J. F. Ferguson, 1981), 5.2 - 5.5 (W. Verstraete et al., 1981), 5.7 (S. Ghosh et al., 1975), 5.7 - 5.9 (S. Ghosh i D. L. Klass, 1978), 5.7 - 6.0 (J. Mata-Àlvarez i A. Martínez-Viturtia, 1986), 6.5 (D. Verrier et al., 1983), etc., essent el límit inferior de pH al voltant de 4.5 (W. Verstraete et al., 1981; W. Witty i H. Märkl, 1986).

Els bacteris metanogènics tenen un rang de pH més estricte que els acidogènics. El pH acceptat pels metanògens és de 6.0 a 8.0 (W. E. Balch et al., 1979; A. J. B. Zehnder et al., 1982; M. Pichon, 1984; K. Tanaka et al., 1984). Com el pas limitant de la velocitat acostuma a ésser la metanogènesi, el pH d'una digestió en una sola fase, haurà d'estar al voltant de 6 (A. J. B. Zehnder et al., 1982).

Cal tenir en compte que el rang de tolerància dels bacteris al pH depèn del disseny del sistema experimental, dels microorganismes presents, del substrat a tractar, i de l'equilibri nutritiu del sistema. Un sistema en condicions nutritives equilibrades podrà suportar variacions de pH, mentre que un sistema mal equilibrat no

les tolerarà, i en aquest cas, reinstaurar l'equilibri s'esdevindrà lent, donada la lenta velocitat de creixement dels microorganismes metanogènics (H. Sahm, 1984; B. Frostell, 1985). Per a la fase metanogènica el pH òptim és al voltant de 7.5 (P. L. McCarty, 1964; J. Mata-Àlvarez i A. Martínez-Viturtia, 1986; R. Torres i J. Mata-Àlvarez, 1987).

Tot i que E. L. Stover et al. (1985) han trobat que quan el pH és inferior a 6.5 comencen els problemes operacionals, el més important d'aquest paràmetre és mantenir-lo constant. Per això, resulta interessant afegir algun agent tamponant al digestor, que mantingui el pH dins dels límits adequats amb productes no tòxics per als microorganismes. Quan el pH baixa per un augment sobtat d'AGV, se es redueix la velocitat d'alimentació, en uns quants dies retornarà l'equilibri al sistema, però també caldrà buscar la causa d'aquesta davallada per a evitar-la, ja que d'altra manera tornarà a baixar el pH (H. Sahm, 1984).

2.2.3.4. Influència de la velocitat de càrrega (o d'alimentació) i del contingut en sòlids de l'aliment.

La velocitat de càrrega expressa la quantitat de sòlids biodegradables (sovint SV) per unitat de volum i de temps que s'introduiran al digestor, i per tant, que es volen digerir. Aquest paràmetre es defineix com (B. Frostell, 1985):

$$\text{velocitat de càrrega orgànica} = (Q \cdot S_0) / V \quad (2.6)$$

on Q és el cabal d'entrada al digestor, S_0 és la concentració de substrat en l'aliment, i V és el volum del digestor. Òbviament, si S_0 és constant, la velocitat de càrrega orgànica serà directament proporcional al cabal d'entrada.

Quan la velocitat d'alimentació resulta massa baixa, l'activitat metabòlica dels bacteris és també baixa i, conseqüentment, la producció de biogàs. Quan la velocitat d'alimentació és massa elevada, es produeix una sobrecàrrega que fa pujar excessivament el nivell d'AGV, donant lloc a una davallada en la producció de CH_4 . El valor òptim d'aquest paràmetre depèn de la natura del residu a

digerir, i pot trobar-se experimentalment. Tot i això, N. Nishio et al. (1982) donen com a valor òptim per a la velocitat de dilució 2.9 dies^{-1} , velocitat a la que la producció d'àcids és màxima, i amb l'avantatge que augmenta la concentració d'àcids fòrmic i acètic, mentre que els de cadena més llarga disminueixen respecte de velocitats de dilució més baixes.

L'augment en la velocitat d'alimentació va en contra del balanç entre la formació d'AGV i la seva conversió en CH_4 , ja que els bacteris cel·lulolítics creixen molt més ràpidament que els metanogènics permetent l'acumulació d'AGV i provocant una davallada en la producció de biogàs (A. W. Khan et al., 1983). Cal tenir en compte que la distribució de productes acidogènics també depèn de la velocitat de càrrega aplicada, i que les variacions d'aquesta poden provocar l'acumulació d' H_2 , amb els problemes assenyalats en la secció 2.2.1 (R. J. Zoetemeijer et al., 1982^a).

Per a una bona aclimatació dels bacteris, s'aconsella posar en marxa el sistema a velocitats d'alimentació orgànica força baixes, de l'ordre del 5 % del valor de la càrrega dissenyada, i anar-la augmentant progressivament (G. L. Dugan i P. K. Takahashi, 1985).

Un altre paràmetre important de la digestió anaeròbica és el contingut de sòlids en l'aliment, que influeix especialment el disseny del digestor i el sistema de bombeig (G. P. Noone, 1986). Aquest paràmetre s'ha inclòs aquí per l'estreta relació que manté amb la velocitat d'alimentació.

Per a un aliment amb un contingut de sòlids massa baix, la mida del digestor serà més gran del que en realitat hauria d'ésser, provocant un augment innecessari en el cost del digestor i del seu aïllament. Cal assenyalar que les pèrdues de calor seran menors en un digestor de volum petit que en un de gran, i que l'excés d'aigua requerirà una certa energia addicional per a elevar la seva temperatura fins a la temperatura de treball. Malgrat això, no s'ha d'oblidar pas que l'aigua, necessària per a la supervivència de tot sistema biològic, és qui proporciona el medi per a la distribució dels nutrients i dels bacteris (J. T. Pfeffer, 1982). Per tot això, els valors normals d'humitat, trobats en la bibliografia, estan al voltant del 90 % (R. Torres i J. Mata-Àlvarez, 1987).

La influència del contingut de ST en l'aliment, i la seva relació amb la velocitat d'alimentació, es fa palesa en un treball de J. Winter i F. X. Wildenauer (1985) en el que la fermentació anaeròbica d'una barreja de palla i residu porcí que conté un 7 % en ST, en un digestor tipus tanc agitat, a 15 dies de TRH, proporciona 0.7 l/(l_{di}-dia) de biogàs, i una reducció en la DQO del 18 %. Quan els autors eliminen per filtració la major part dels sòlids de l'aliment fins arribar a un 3 % en ST, només observen una disminució del 15 % en la producció de biogàs; que és de 0.6 l/(l_{di}-dia), quantitat no gaire diferent quan la mateixa barreja es digereix en un digestor de pel·lícula fixa. Digerint el mateix aliment, però diluït fins al 1.6 % en ST, a 10 dies de TRH, obtenen una eliminació en la DQO del 58 % i una producció de biogàs de 0.7 l/(l_{di}-dia).

N. E. H. Feilden (1981) ha comprovat l'existència d'un valor crític per al contingut de sòlids en l'aliment, per sota del qual resulta més rendible treballar en el rang de temperatures 25 - 30 °C, i per damunt del qual és millor treballar en el rang 40 - 44 °C. Aquest valor crític, troba que està al voltant del 3.5 %, pel residu porcí, en un sistema sense bescanvi de calor entre els corrents de líquid influent i efluent.

Per a la digestió en dues fases de residus sòlids, s'ha trobat que, el nivell d'humitat és també important en l'etapa d'hidròlisi, ja que és la responsable de la percolació dels AGV cap al metanitzador (B. A. Rijks, 1981^a; B. A. Rijks, 1983).

En la simulació d'una digestió discontinua en dues fases de residus sòlids, en la que J. Mata-Àlvarez (1987) prova un rang d'humitats de 75 - 97 %, l'autor assenyala que la humitat elevada afavoreix la digestió en qualsevol de les dues fases i, a més, permet reduir el TRH en el metanitzador. Posteriorment, aquest fet es comprova experimentalment (A. Martínez-Viturtia i J. Mata-Àlvarez, 1987; R. Torres i J. Mata-Àlvarez, 1987).

2.2.3.5. Influència del substrat i del co-substrat.

En un procés anaeròbic, la conversió bacteriana del substrat, no requereix oxigen; i és més, caldrà evitar-lo. Per tant, la velocitat

de conversió del procés, en un medi donat, dependrà de les concentracions de substrat i de biomassa activa (R. R. Van der Meer i R. De Vletter, 1982).

L'elecció de la tecnologia i tipus de digestor a emprar per a efectuar la digestió, depèn principalment de les característiques físico-químiques del substrat a metanitzar, de les quals les més importants a considerar són (J. T. Pfeffer, 1982):

- i. Solubilitat. Un substrat soluble és més accessible als microorganismes.
- ii. Granulometria i contingut en aigua. Aquestes característiques permeten valorar la possibilitat de bombeig i determinen el volum i disseny del digestor a emprar.
- iii. Biodegradabilitat. Un substrat poc biodegradable es caracteritza per baixes relacions SV/ST i DBO/SV (M. S. Cournoyer, 1984). En aquest punt, cal destacar, com a factor important que determina la biodegradabilitat d'un substrat, la seva edat; així, A. G. Hashimoto et al. (1981^b) troben que en augmentar l'edat del substrat, en el cas de l'excrement boví, s'experimenta una davallada en la B_0 (producció acumulada de CH_4 a temps infinit).
- iv. Concentració de substrat en el corrent d'entrada al digestor. La dilució del substrat donarà el contingut de sòlids i nutrients en l'aliment, important paràmetre ja comentat. També afectarà a la quantitat de calor necessària per a augmentar la temperatura fins a la d'operació, i al pH del medi.
- v. Estructura i composició química. Les poblacions bacterianes involucrades en la digestió anaeròbica requereixen una aportació suficient de nutrients per a créixer. Cada espècie requereix una font de carboni i de nitrogen. Si es produeix una manca de nitrogen, els bacteris són incapaços de sintetitzar els enzims necessaris per a utilitzar el carboni; la qual cosa acostuma a passar quan un residu és molt ric en NH_3 (D. A. Stafford et al., 1980). Així, el coneixement de la composició química del substrat permet adequar el balanç de nutrients mitjançant l'addició de N, P, i micronutrients, tot coneixent que la raó

òptima C/N es situa en 25:1 - 35:1, i que una raó superior a 30:1 fa que el procés s'alenteixi; però, en canvi, permet compensar les pèrdues de nitrogen que tenen lloc al llarg de la digestió (R. C. McDonald, 1979). En el cas del residu porcí, la raó mínima per tal que es produeixi biogàs en forma apreciable és de 16 - 12:1 (J. M. Scharer i M. M. Young, 1979). L'estructura del substrat repercutirà en la velocitat de conversió.

La digestió de residus animals amb una relació C/N relativament baixa pot afavorir-se afegint residus cel·lulòsics, com ara la palla (M. D. Fraser, 1976). Així, el jaç, residu natural en les granges, és més digerible que no pas el residu animal per si sol. El residu porcí, deficient en carboni, també veu afavorida la seva digestibilitat quan se li afegeix una font de carboni com la palla de cereal (M. Fujita et al., 1980; M. Gerletti, 1981).

Tot aquell residu que, digerit junt al substrat principal, millora la digestió, es considera co-substrat. D'aquí que a un bon co-substrat se li exigeixin les següents qualitats: barat, fàcil de transportar i emmagatzemar, i alhora, ésser capaç d'augmentar el rendiment del procés de metanització.

J. Poels i W. Verstraete (1984) han emprat residus de la indústria alimentària com a co-substrat, en la digestió de residu porcí. Emprant un TRH de 23 dies, a 33 °C, converteixen en biogàs un 50 - 90 % de la DQO inicial. Posteriorment, els mateixos autors (J. Poels i W. Verstraete, 1985) utilitzen melassa (residu procedent de la cristallització del sucre de canya) com a co-substrat, per tal d'augmentar la productivitat d'un aigua residual inoculada amb residu porcí, a la que afegeixen 170 g DQO/l de melassa. En aquest cas, converteixen al voltant d'un 95 % de la DQO inicial en biogàs (67 - 70 % en CH₄), operant a un TRH de 20 dies, a 30 - 33 °C, i a una velocitat de càrrega orgànica de 3 g DQO/(l_{d19}·dia). Segons els autors, velocitats de càrrega superiors provoquen un descens en l'eliminació de DQO. L'eliminació d'AGV és d'un 80 - 95 %, obtenint una concentració en l'efluent de 350 - 500 ppm, mesurats com àcid acètic. El pH de l'influent és de 6.5 - 7.0, i el de l'efluent de 7.3 - 7.5. Més tard, J. Poels i W. Verstraete (1986^b) descriuen un procés en un digestor de 100 m³, on demostren que la melassa

(209 g DQO/l) és un bon co-substrat per al residu porcí, obtenint uns 80 m³ de biogàs (60 % en CH₄) per m³ d'aigua residual co-digerida a 33 °C, inoculada amb un volum igual de residu porcí (6 - 8 % ST), a un TRH de 120 dies. Resultats similars obtenen en la mateixa planta, emprant una concentració de melassa de 130 g DQO/l, en obtenir 40 m³ de biogàs (70 % en CH₄) per m³ d'aigua residual co-digerida a 26 °C, i inoculada igualment amb el mateix volum de residu porcí (7 % ST), a un TRH de 34 dies (J. Poels i W. Verstraete, 1986^a).

J. Poels i W. Verstraete (1986^a) també han publicat l'efecte de l'àcid fòrmic residual (220 g DQO/l) co-digerit amb residu porcí. Converteixen al voltant d'un 90 % de la DQO inicial en biogàs (50 - 70 % en CH₄), operant a un TRH de 20 dies i a una velocitat de càrrega orgànica de 3 - 5 g DQO/(l_{d1g}·dia).

Els mateixos autors (J. Poels i W. Verstraete, 1986^a), estudien l'efecte d'un residu format per hidroxietilcellulosa (330 g DQO/l) co-digerit amb residu porcí; però en aquest cas, només converteixen un 40 - 55 % de la DQO inicial en biogàs (70 % en CH₄), operant a un TRH de 15 - 20 dies i a una velocitat de càrrega orgànica de 6 - 7 g DQO/(l_{d1g}·dia).

Pel que fa a l'inòcul, val a dir que una concentració inicial del 5 %, en la barreja a digerir, és suficient per a poder hidrolitzar-la (P. Llabrés-Luengo i J. Mata-Àlvarez, 1988).

2.2.3.6. Influència dels pre-tractaments.

La major part dels residus biomàssics tenen una composició ligno-cellulòsica i, com ja s'ha comentat en la secció 2.2.1.1, la lignina no és gaire digerible en condicions anaeròbiques. Aquesta lignina, sovint protegeix part de la matèria ligno-cellulòsica, envoltant-la i formant una xarxa resistent a l'acció bacteriana, i formant molts enllaços químics amb les hemi-celluloses (J. Partos et al., 1983). Així, la cellulosa i l'hemi-cellulosa podran fermentar-se anaeròbicament en funció del seu grau d'associació amb la lignina (B. A. Rijks, 1981^a).

La cel·lulosa també és resistent a la fermentació anaeròbica en el seu ecosistema natural, donat que els seus enllaços β -1,4 glicosídics són més resistents que els enllaços α -1,4 glicosídics que poden trobar-se, per exemple, en el midó. A més, la cel·lulosa té una estructura parcialment cristal·lina (J. Partos et al., 1983).

L'objectiu dels pre-tractaments aplicats a la matèria a digerir és fer-la més fàcilment hidrolitzable; és a dir, millorar la seva biodegradabilitat i augmentar la seva accessibilitat per part dels microorganismes. De fet, la majoria dels pre-tractaments descrits en la bibliografia aconseguixen aquest propòsit, però també és cert que el seu cost és elevat (B. E. Dale, 1985).

Els pre-tractaments normalment emprats són:

- i. Reducció de mida i/o eliminació de residus voluminosos. S'aplica a molts tipus de residus, entre ells, el jaç. Per a la barreja d'excrement sòlid i líquid de vaca lletera diluït i tamitzat a 2 mm, per tal d'eliminar els sòlids voluminosos, s'ha trobat (K. V. Lo et al., 1984^a; K. V. Lo et al., 1984^b; P. H. Liao et al., 1984) una producció màxima de CH_4 de 0.63 l/(l·dia), operant a un TRH de 6 dies, a 35 °C; tot i que la concentració màxima de CH_4 (63.8 %) s'obté a un TRH de 8 dies. Al voltant d'aquests valors de TRH, el tamitzat doble la velocitat de producció de CH_4 i triplica el rendiment de CH_4 per kg de SV afegit. L'eliminació dels sòlids voluminosos permet reduir el volum del digestor sense disminuir la producció de biogàs.
- ii. Tractament tèrmic. Un altre dels pre-tractaments aplicat als materials ligno-cel·lulòsics és l'autohidròlisi. Aquest procés consisteix en escalfar el material amb aigua o vapor a uns 200 °C, de manera que l'hemi-cel·lulosa es degrada per a proporcionar productes solubles en aigua i, en alguna ocasió, fins i tot es produeix una degradació parcial de la lignina. Aquest material cel·lulòsic obtingut pot tractar-se per hidròlisi, obtenint glucosa com a principal producte (V. G. Murphy et al., 1981; Z. Targonsky, 1985). Els pre-tractaments tèrmics presenten alguns problemes econòmics, ja que consumeixen energia en el procés i, a més, poden donar lloc a compostos

tòxics de tipus húmic o fenòlic (J. M. Gossett et al., 1982).

- iii. Tractament químic. Un dels tractaments químics més aplicat als substrats és l'alcalí, que millora el rendiment de biogàs, en especial en condicions termòfiles, ja que augmenta la quantitat i qualitat (CH_4 per gram de substrat) del gas produït per a un mateix temps de digestió (G. Dhavises et al., 1985). Així, S. G. Pavlostathis i J. M. Gossett (1985) tractant palla de blat amb una solució de $0.50 \text{ g}_{\text{NaOH}}/\text{g}_{\text{ST}}$ durant 24 hores, han trobat que el pre-tractament augmenta, en més d'un 100 %, la biodegradabilitat de la palla. A. G. Hashimoto (1986^b) ha comparat els efectes que tenen sobre el rendiment en CH_4 , la constant de velocitat de fermentació, i la pèrdua d'elements nutritius en la digestió de palla de blat, els pre-tractaments realitzats amb irradiació gamma, amb NH_4OH , i amb NaOH . En aquest estudi posa de manifest que la irradiació gamma no té un efecte significatiu sobre el rendiment en CH_4 respecte de la palla no pre-tractada, mentre que aquest rendiment augmenta en fer-ho la concentració alcalina en aquest altre tipus de pre-tractament. El rendiment màxim aconseguit és superior en un 37 % al de la palla no pre-tractada, i correspon al pre-tractament amb NaOH a una concentració de $80 \text{ g}_{\text{NaOH}}/\text{kg}_{\text{SV}}$, a 90°C , durant 1 h. M. Kuwahara et al. (1984^a), en digerir anaeròbicament escorces d'arbres, troben que els pre-tractaments amb NaOH , HCl , i O_3 augmenten la producció de biogàs.
- iv. Tractament termoquímic. Els residus de collites que es pre-tracten termoquímicament (amb NaOH i, posteriorment, 4 h a 115°C) presenten una eficiència energètica molt superior a la dels tractaments químics o tèrmics, si es té en compte l'augment en la producció de biogàs, però presenten els mateixos problemes econòmics i de toxicitat que els tèrmics (J. T. Pfeffer, 1979). En l'estudi d'A. G. Hashimoto (1986^b), es revela, també, que els pre-tractaments alcalins a temperatures superiors als 100°C tenen un efecte negatiu sobre el rendiment en CH_4 .
- v. Tractament biològic. S'han publicat treballs on es posa de manifest que el pre-tractament de la palla amb fongs fa que es degradi o es modifiqui l'estructura de la lignina i altres components fenòlics, i, per tant, siguin més fàcilment

atacables. Ara bé, en el millor dels casos aquest pre-tractament és comparable al tractament alcalí, donant un percentatge més alt de glucosa en el producte hidrolitzat. A més, és un procés poc optimitzat per els llargs temps de cultiu requerits (A. I. Hatakka, 1983). L'acció successiva amb NaOH i fongs proporciona més biogàs del que ho fa un sol d'aquests tractaments (M. Kuwahara et al., 1984^a). Igualment s'han emprat enzims, com ara les cellulases del *Trichoderma reesei*, per a pre-tractar cel·luloses, comprovant-se que l'acció d'aquestes resulta additiva a la dels pre-tractaments alcalins (M. Desrochers et al., 1981; J. Partos et al., 1983).

2.2.3.7. Influència dels inhibidors i/o tòxics.

S'entén per toxicitat la disfunció total de l'activitat microbiana; mentre que, per inhibició s'entén la davallada d'aquesta activitat.

Gairebé totes les substàncies químiques condicionen l'activitat biològica quan són presents en concentracions massa elevades; per això, més que d'inhibidors o tòxics, cal parlar de concentracions inhibidores o tòxiques, les quals varien força d'un element a un altre. Així, moltes de les substàncies presents normalment en els residus són necessàries per al creixement cel·lular en baixes concentracions (Fe^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} i Mo^{6+} , etc.). Aquestes mateixes substàncies estimulen l'activitat microbiana en concentracions mitges (estimulació que pot variar des d'una fracció de ppm per a alguns metalls pesants, fins a centenars de ppm per a les sals de Na^+ o Ca^{2+} , o per al nitrogen amoniacal), i en augmentar la seva concentració per damunt del rang d'estimulació, l'activitat biològica comença a davallar, arribant a un punt en el que és menor que l'aconseguida en absència d'aquest additiu. A partir d'aquests punt comença la inhibició, o la toxicitat, i el procés es fa també més susceptible als canvis de temperatura i pH (G. F. Parkin i S. W. Miller, 1983; M. Pichon, 1984; B. Frostell, 1985).

Els metanògens són la clau del procés anaeròbic, donat el seu lent creixement, la seva alta especificitat de substrat, i la, relativament elevada, susceptibilitat a les condicions del seu

TAULA 2.2. Efectes d'alguns inhibidors/tòxics sobre la digestió.

Substància	Concentració en g/m ³	Efecte	Referència
S	8.4	30 % de disminució en el N proteic.	(M. Durand et al., 1986 ^b)
P	< 5	Producció d'AGV inhibida, mantenint la distribució de producte.	(S. Komisarczuk et al., 1987)
P	< 1	Producció d'AGV molt inhibida, augmentant el butirat i el propionat.	(S. Komisarczuk et al., 1987)
P	0.12	Inhibició total.	(D. B. Archer, 1985)
Fe ²⁺	1 - 10	50 % d'inhibició.	(F. E. Mosey, 1981)
Ni ²⁺	80	Inici d'inhibició (microorganismes no aclimatats ni fixats).	(G. F. Parkin i R. E. Speece, 1983)
Ni ²⁺	200	Inici d'inhibició (microorganismes aclimatats no fixats).	(G. F. Parkin i R. E. Speece, 1983)
Ni ²⁺	250	Inici d'inhibició (microorganismes aclimatats i fixats).	(G. F. Parkin i R. E. Speece, 1983)
Cu ⁺	10 ⁻¹²	50 % d'inhibició.	(F. E. Mosey, 1981)
Cu ²⁺	10 ⁻¹⁶	50 % d'inhibició.	(F. E. Mosey, 1981)

TAULA 2.2. Efectes d'alguns inhibidors/tòxics sobre la digestió.
(continuació).

Substància	Concentració en g/m ³	Efecte	Referència
Zn ²⁺	10 ⁻⁴	50 % d'inhibició.	(F. E. Mosey, 1981)
Cd ²⁺	10 ⁻⁷	50 % d'inhibició.	(F. E. Mosey, 1981)
CN ⁻	10	Inici d'inhibició (microorganismes no no aclimatats).	(G. F. Parkin i R. E. Speece, 1983)
Na ⁺	10000	Inici d'inhibició.	(P. L. McCarty i R. E. McKinney, 1961)
Cl ⁻	< 8000	Inici d'inhibició (microorganismes no fixats).	(P. L. McCarty i R. E. McKinney, 1961)
NaCl	5000 - 15000	Inici d'inhibició.	(E. L. Iannotti i J. R. Fischer, 1984)
NH ₄ ⁺	2000	Inhibició.	(F. E. Mosey, 1981)
NH ₃ lliure	100 - 200	Inici d'inhibició.	(P. L. McCarty i R. E. McKinney, 1961 ^b ; M. Henze i P. Harremoës, 1983; A. R. Webb i F. R. Hawkes, 1985)
Namoniaca1	1500	Inici d'inhibició a pH > 7.5 (micro- organismes no aclimatats).	(P. L. McCarty, 1964; A. F. M. Van Velsen, 1979 ^b ; M. Pichon, 1984; A. G. Hashimoto, 1986 ^a)

TAULA 2.2. Efectes d'alguns inhibidors/tòxics sobre la digestió.
(continuació).

Substància	Concentració en g/m ³	Efecte	Referència
N _{amoniaca1}	3000	Inici d'inhibició a pH < 7.5 (microorganismes no aclimatats).	(P. L. McCarty, 1964; A. F. M. Van Velsen, 1979 ^b ; M. Pichon, 1984; A. G. Hashimoto, 1986 ^a)
N _{amoniaca1}	5000	Inici d'inhibició (microorganismes aclimatats).	(A. F. M. Van Velsen, 1979 ^a ; A. G. Hashimoto, 1986 ^a)
S ²⁻	200	Tòxic.	(W. Rudolfs i H. R. Amberg, 1952; M. Pichon, 1984)
S ²⁻	1500	Inici d'inhibició (microorganismes no aclimatats ni fixats).	(G. F. Parkin i R. E. Speece, 1983)
S ²⁻	700 - 1000	Reducció del 70 % en l'activitat metanogènica i del 50 % en la depuració.	(A. Mulder, 1984)
S ²⁻	800	Reducció del 30 % en en la producció de CH ₄ (filtre anaeròbic).	(G. F. Parkin i R. E. Speece, 1983)
H ₂ S _(aq.)	50	50 % d'inhibició metanogènica.	(H. Kroiss i F. Plahl-Wabnegg, 1983)
H ₂ S _(aq.)	200	Toxicitat total.	(H. Kroiss i F. Plahl-Wabnegg, 1983)

TAULA 2.2. Efectes d'alguns inhibidors/tòxics sobre la digestió.
(continuació).

Substància	Concentració en g/m ³	Efecte	Referència
H ₂ S lliure	250	50 % d'inhibició a pH = 6.4 - 7.2 (UASB).	(I. W. Koster et al., 1986)
H ₂ S lliure	90	50 % d'inhibició a pH = 7.8 - 8.0 (UASB).	(I. W. Koster et al., 1986)
Àcid 2-bromo etanosulfònic	113	30 % Inhibició.	(J. Winter i F. X. Wildenauer, 1984)
Àcid làuric	320	Inici d'inhibició.	(I. W. Koster i A. Cramer, 1987)
Àcid làuric	860	50 % d'inhibició.	(I. W. Koster i A. Cramer, 1987)
Cloroform	2	Inici d'inhibició (microorganismes no aclimatats ni fixats).	(G. F. Parkin i R. E. Speece, 1983)
Cloroform	20	Inici d'inhibició (microorganismes aclimatats no fixats).	(G. F. Parkin i R. E. Speece, 1983)
Cloroform	40	Inici d'inhibició (microorganismes aclimatats i fixats).	(G. F. Parkin i R. E. Speece, 1983)
Detergents	< 30	Tòxic.	(M. Pichon, 1984)

TAULA 2.2. Efectes d'alguns inhibidors/tòxics sobre la digestió.
(continuació).

Substància	Concentració en g/m³	Efecte	Referència
Fenols	860	50 % d'inhibició.	(F. Pearson et al., 1980)
Fenols	2000	Inici d'inhibició.	(P. M. Fedorak i S. E. Hrudehy, 1984)
Formaldehid	200	Inici d'inhibició (microorganismes no aclimatats ni fixats).	(G. F. Parkin i R. E. Speece, 1983)
Formaldehid	400	Inici d'inhibició (microorganismes aclimatats ni fixats).	(G. F. Parkin i R. E. Speece, 1983)
Formaldehid	400	Inici d'inhibició (microorganismes aclimatats i fixats).	(G. F. Parkin i R. E. Speece, 1983)
Furfural	500 - 700	Tòxic.	(M. Pichon, 1984)
Monesina	5	50 % d'inhibició.	(J. Winter i F. X. Wildenauer, 1984)
Oleat	< 5	Inhibició (microorganismes no aclimatats).	(K. Hanaki et al., 1983)
Oleat	60 - 70	Inici d'inhibició (microorganismes aclimatats).	(K. Hanaki et al., 1983)
Tensoactius	< 30	Tòxic.	(M. Pichon, 1984)

entorn; per això, el coneixement de l'efecte de les substàncies inhibidores dels bacteris metanogènics és de vital importància per a l'òptim funcionament del digestor. Ara bé, com pot observar-se en la Taula 2.2, existeixen discrepàncies entre els diferents autors sobre els valors de les concentracions tòxiques de molts compostos, donat que, en molts casos, aquestes són funció del pH del medi, que regula la seva solubilitat.

A més dels AGV ja comentats, els inhibidors/tòxics més comuns són els següents:

- i. Metalls pesants, alcalins, i alcalino-terris procedents de processos químics. Aquests metalls són especialment inhibidors, o tòxics, per a la biomassa, a concentracions elevades (J. A. Fiestas et al., 1981; R. E. Speece, 1983); però fins i tot s'han descrit sistemes per a la seva eliminació anaeròbica mitjançant l'adsorció, incorporació a la cèl·lula, precipitació i subseqüent atrapat del precipitat en el bioflòcul, i quelació de les espècies metàl·liques solubles amb lligams orgànics o inorgànics (A. L. Rivera, 1983; R. E. Speece, 1983). L'acció de molts d'aquests metalls està lligada al substrat; així per exemple, el Hg, que inhibeix la metanogènesi, es tolera millor quan el substrat és el butirat que no pas quan és l'acetat, i menys encara quan és propionat (T. Ishikawa i J. Matsumoto, 1986).
- ii. Fàrmacs i conservants subministrats en l'alimentació animal. (R. E. Speece, 1983). En el capítol de fàrmacs, un grup important de tòxics és el format pels antibiòtics que freqüentment són subministrats als animals de granja. J. Poels et al. (1984^a) han estudiat l'efecte de diverses concentracions de 6 antibiòtics diferents, a 30 - 33 °C, i a 20 dies de TRH, concloent que a les concentracions normalment emprades en la pràctica, el procés de metanització no presenta inhibició, mentre que en concentracions superiors presenten una marcada inhibició de la producció de biogàs, diferent per a cadascuna de les substàncies, que va acompanyada d'un augment important d'AGV, en especial propiònic i butíric. Igualment A. G. Hashimoto et al. (1981^b) han demostrat que la clorotetraciclina i la monesina no afecten la B₀; si bé, la monesina retarda l'inici de l'activitat en fermentadors discontinus.

Donat que el CO_2 es dissol i reacciona amb l'aigua per a formar H_2CO_3 , HCO_3^- , i CO_3^{2-} , que co-existeixen en equilibri en funció del pH de la solució, aquest gas té un efecte crític sobre el creixement microbià, ja que, en baixes concentracions, estimula la producció de biomassa, però en concentracions elevades inhibeix el creixement de la majoria de microorganismes (G. Valley i L. F. Rettger, 1927; T. Babiş et al., 1975). Aquest fenomen, que s'aprofita per a emmagatzemar productes alimentaris, s'ha posat de manifest en estudis sobre l'efecte de la concentració de CO_2 en cultius anaeròbics d'*Esterichia coli*, a 37 °C, llurs resultats es presenten en la Taula 2.3 (A. Lacoursiere et al., 1986). També resulten inhibidores, per als bacteris anaeròbics, les concentracions elevades de NaCl (E. L. Iannotti i J. R. Fischer, 1984).

iii. Detergents, tensoactius, desinfectants, i dissolvents emprats en els processos de neteja. (R. E. Speece, 1983). J. Poels et al. (1984^a) han estudiat la influència, sobre la digestió anaeròbica, a diferents concentracions d'alguns desinfectants, a la temperatura de 30 - 33 °C, i a 20 dies de TRH. Els autors conclouen el mateix que en l'estudi dels antibiòtics recentment esmentat. Cal dir que els Cl^- presents a l'aigua de neteja de les granges també resulten tòxics. Algunes de les dades bibliogràfiques relatives a la toxicitat d'aquests compostos es troben en la Taula 2.2.

iv. Inhibidors formats com a productes secundaris. (R. E. Speece, 1983). Aquí poden incloure's, per exemple, les sals d'àcid oleic, els oleats, llur efecte inhibidor o tòxic és similar al produït per una sobrecàrrega, o un pH massa baix. Nivells d'oleat per sota dels indicats com a inhibidors en la Taula 2.2, estimulen lleugerament la metanogènesi i el creixement microbià, i fins i tot, permeten la degradació d'aquest compost (K. Hanaki et al., 1983). També resulten tòxics els sulfurs, els sulfats, l'amoniac, l'amoni, i el furfural, entre d'altres, com pot veure's en la Taula 2.2 (J. A. Fiestas et al., 1981; A. Mulder, 1984; M. Pichon, 1984; A. G. Hashimoto, 1986^a; etc). Cal assenyalar que la toxicitat del S^{2-} està estretament relacionada amb la concentració de H_2S , el que indica que a valors baixos de pH (menors de 6.5) augmenta la toxicitat, mentre que la

presència de Fe^{2+} la redueix per precipitació del FeS (R. E. Speece i P. L. McCarty, 1964).

- v. Compostos aromàtics. Tot i que s'han descrit una sèrie d'anaerobis capaços de degradar compostos aromàtics, com ara els fenols (G. Knoll i J. Winter, 1987), i s'han dissenyat sistemes específics per a la seva fermentació anaeròbica o per a reduir llur activitat inhibidora, com ara els llits fluïditzats de carbó actiu (P. M. Fedorak et al., 1985; Y. Osaka et al., 1985); la majoria de compostos aromàtics presenten problemes d'inhibició/toxicitat per la seva interacció amb la funció habitual de les membranes (D. Eklund, 1985). Un dels grups de compostos aromàtics més comuns és el dels fenols, llur toxicitat permet l'aclimatació gradual dels microorganismes (F. Pearson et al., 1980; P. M. Fedorak i S. E. Hrudey, 1984). Dels alcohols aromàtics, com etilfenols, cresols, etc., cal destacar que el tipus de grup funcional adherit determina la capacitat d'inhibició/toxicitat, més que no pas la seva posició dins la molècula, donat que l'etapa metabòlica limitant de la velocitat és la separació d'aquest grup funcional per a sintetitzar, normalment, fenol. Així per exemple, la velocitat de degradació del fenol és 5 vegades superior a la del p-cresol, al que l'aclimatació dels microorganismes no permet augmentar la velocitat d'utilització en cultius metanogènics discontinus. Els etilfenols són encara més inhibidors que els cresols (L. Y. Young i M. D. Rivera, 1985; Y. T. Wang et al., 1988). Igualment, pot resultar tòxic un excés d'àcid fenilacètic, com ja s'ha comentat a la secció 2.2.1.2.

Els mètodes més emprats per a reduir els efectes produïts pels materials tòxics, en el tractament anaeròbic, consisteixen en (B. Frostell, 1985):

- i. Eliminar directament els materials tòxics del residu, o emprar una etapa de destoxificació. Avui dia, s'eliminen molts tòxics mitjançant digestors de llit expandit de carbó actiu (P. Fox et al., 1988).
- ii. Diluir el residu. En la pràctica, els problemes d'inhibició són mínims pel fet de la dilució, que és el mètode més emprat.

- iii. Permetre als microorganismes un llarg període d'adaptació.
- iv. Emprar un disseny que permeti TRS llargs. Els TRS llargs redueixen els problemes de toxicitat sense sacrificar gaire l'eficàcia del procés (K. F. Fannin et al., 1983).
- v. Formar complexos insolubles o precipitats. De particular interès és l'efecte dels sulfits i sulfats, que no són tòxics per si mateixos, però que en condicions anaeròbiques es converteixen en sulfurs, que sí ho són, i a més, el H_2S que acompanya al gas de sortida pot provocar problemes de corrosió en les canonades (R. E. Speece i P. L. McCarty, 1964). L'addició de $FeCl_3$ com a mètode per a controlar la concentració d' H_2S en el biogàs produït, per exemple, és força efectiva. Després de la posta en marxa, el fet d'afegir Fe^{2+} o Fe^{3+} en una proporció molar de 1:1 amb el S, fa que el contingut en H_2S del biogàs disminueixi en un 80 % fins a un nivell al voltant del 0.15 % en volum (J. Lanting, 1985).
- vi. Antagonitzar la toxicitat amb altres materials.

2.2.3.7.1. Influència del nitrogen amoniacal.

Un producte metabòlic freqüent en la digestió anaeròbica de residus que contenen proteïnes és el nitrogen en forma amoniacal, que té un potencial tòxic relativament elevat per als bacteris metanogènics (veure Taula 2.2).

P. L. McCarty i R. E. McKinney (1961^b) ja van publicar la inhibició, en la fermentació anaeròbica, per concentracions elevades de nitrogen amoniacal, indicant que la toxicitat tenia lloc a concentracions d' NH_3 de 150 mg/l. Posteriorment, P. L. McCarty (1964) trobà que aquesta inhibició per nitrogen amoniacal (en realitat es tracta de la barreja $NH_3 + NH_4^+$) era funció del pH; i de fet, en estudis en discontinu realitzats posteriorment, en els que s'ha aclimatat fangs metanogènics procedents de granges porcines a concentracions elevades de nitrogen amoniacal (A. F. M. Van Velsen, 1979^a), s'ha evidenciat que aquestes poden arribar a ésser fins i tot de 5 - 8 kg N/m³, sempre que el pH del digestor sigui suficientment

baix (M. Henze i P. Harremoës, 1983).

I. W. Koster i G. Lettinga (1984), han estudiat la influència de la concentració de nitrogen amoniacal sobre l'activitat específica de la flora metanogènica pel·letitzada d'un digestor UASB que opera en discontinu, per el rang 680 - 2600 mg N/l, i emprant, com a substrat, suc de patata diluït. Els autors troben una correlació lineal inversa i discontinua (que canvia de pendent) entre la concentració de nitrogen amoniacal i la velocitat de producció de CH_4 . El pendent d'aquesta correlació es fa més pla a partir de concentracions de nitrogen amoniacal de 1600 - 1700 mg N/l. En experiments en continu, també troben que l'efecte del nitrogen amoniacal és reversible.

Els resultats publicats per A. G. Hashimoto (1986^a) mostren que, per a ceps no aclimatades a elevades concentracions de nitrogen amoniacal, la inhibició comença al voltant de 2500 mg N/l, tant per a les fermentacions mesòfiles com per a les termòfiles. Aquests resultats estan d'acord amb molts treballs anteriors (P. L. McCarty, 1964; A. F. M. Van Velsen, 1979^b; I. W. Koster i G. Lettinga, 1984). També mostren que, per a ceps aclimatades a concentracions de nitrogen amoniacal entre 1400 i 3300 mg/l, la inhibició comença al voltant dels 4000 mg N/l. Aquest treball, també posa de manifest que la concentració umbral d'inhibició per l' NH_3 lliure, sense dissociar, és força més baixa que la de nitrogen amoniacal, conclusió que també està d'acord amb publicacions anteriors (P. L. McCarty, 1964; E. J. Kroecker et al., 1979); però, tot i així, no s'ha d'oblidar que l' NH_4^+ també pot resultar tòxic (J. A. Fiestas et al., 1981).

El nitrogen amoniacal també afecta a la posta en marxa dels digestors. Així, L. W. Hulshoff-Pol et al. (1983) troben que la posta en marxa d'un digestor tipus UASB és força més lenta a concentracions de nitrogen amoniacal d'aproximadament 1000 mg/l que a concentracions de 400 mg/l o menors.

Els microorganismes aclimatats a concentracions elevades d' NH_3 no tenen problemes per a suportar concentracions superiors a aquelles a les que estan aclimatats; de manera que poden aclimatar-se gradualment fins a concentracions força elevades (A. F. M. Van Velsen, 1979^a; A. F. M. Van Velsen, 1979^b). En digestors tipus UASB, s'ha arribat a aclimatar microorganismes a 11831 mg N/l tot i que

l'activitat metanogènica baixa al 10 % del seu valor normal (I. W. Koster i G. Lettinga, 1988).

2.2.3.8. Influència dels nutrients.

La composició del medi pot afectar d'una manera important a la velocitat de creixement dels microorganismes, de manera que en un medi amb el contingut en carboni, i en macro i micronutrients idoni, la velocitat de creixement celular pot ésser molt superior a la d'un medi no equilibrat en aquests components (B. Frostell, 1985).

A més d'un 54 % en C, un 20 % en O, i un 10 % en H, la massa celular anaeròbica seca conté al voltant d'un 12 % en N, un 2 % en P i un 1 % en S, així com petites quantitats de Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , i traces d'elements com Fe^{2+} , Mn^{2+} , Mo^{6+} , Zn^{2+} , Cu^+ , Cu^{2+} , Co^{2+} , Se^{5+} , W^{6+} , Ni^{2+} , etc., que acostumen a ésser específics de determinats microorganismes. D'aquí es desprèn que, per a sintetitzar el material celular i créixer, els bacteris necessiten, a més de carboni i una font d'energia: sals inorgàniques. Aquesta necessitat de nutrients ve condicionada pel substrat a digerir, però llevat dels residus industrials, que són més específics, la resta de residus conté la major part dels nutrients necessaris per al creixement bacterià, donat que el tractament anaeròbic requereix menys quantitat de nutrients que el tractament aeròbic, ja que la quantitat de biomassa produïda també és molt inferior (H. Sahm, 1984).

Investigacions de R. E. Speece i P. L. McCarty (1964) han demostrat que el contingut respectiu en N i P (els nutrients més importants) dels SVS (Sòlids Volàtils Suspesos) produïts durant la digestió anaeròbica és d'aproximadament 10.5 % i 1.5 %. Posteriorment, la majoria d'autors ha acceptat que la relació idònia C:N:P és al voltant de 100:5:1 (L. Van den Berg i C. P. Lentz, 1977).

Hi ha nutrients com Si^{4+} , Se^{5+} , Ni^{2+} i W^{6+} que no són estrictament necessaris per al creixement normal dels anaerobis corrents, o per a l'estimulació d'aquest. Ara bé, estudis realitzats en cultius metanogènics purs, han demostrat que la presència en traces de K^+ , F^- , Mg^{2+} , Co^{2+} , Mo^{6+} , Na^+ , Si^{4+} , Se^{5+} , Ni^{2+} , W^{6+} , Fe^{2+} , SO_3^{2-} , i SO_4^{2-} pot estimular la metanogènesi, augmentar la producció

TAULA 2.3. Efectes d'alguns micronutrients sobre la digestió.

Substància	Concentració en g/m³	Efecte	Referència
N _{amoniacal}	680	Màxima velocitat de producció de CH ₄ .	(I. W. Koster i G. Lettinga, 1984)
Na ⁺	45	Afavoreix l'adhesió de bacteris a la pel·lícula microbiana en digestors d'alta velocitat.	(D. Verrier i G. Albagnac, 1985)
Mg ²⁺	0.01 - 0.02	Floculació.	(G. Lettinga et al., 1980)
Ca ²⁺	0.01 - 0.04	Floculació.	(G. Lettinga et al., 1980)
Ca ²⁺	80	Afavoreix l'adhesió de bacteris a la pel·lícula microbiana en digestors d'alta velocitat.	(D. Verrier i G. Albagnac, 1985)
Fe ²⁺	0.2	Precipitació dels sulfurs. Flocula i ajuda a estructurar la biopel·lícula.	(R. E. Speece i P. L. McCarty, 1964)
Fe ²⁺	20 - 120 (soluble)	Estimulació de l'activitat en digerir cel·lulosa.	(D. J. Hoban i L. Van den Berg, 1979; A. W. Khan et al., 1979)
Co ²⁺	1.24 - 1.00	Màxima producció alimentant metanol.	(T. K. Mazumder et al., 1987)
Co ²⁺	0.06	Augmenta el creixement cel·lular.	(P. Scherer i H. Sahm, 1981)

**TAULA 2.3. Efectes d'alguns micronutrients sobre la digestió
(continuació).**

Substància	Concentració en g/m³	Efecte	Referència
Co ²⁺	0.01	Síntesi de la Vitamina B ₁₂ .	(R. E. Speece i P. L. McCarty, 1964)
Co ²⁺	0.003	Augmenta l'activitat.	(W. D. Murray i L. Van den Berg, 1981 ^b)
Ni ²⁺	0.01	Formació del co-factor F ₄₃₀ en els metanògens.	(G. B. Diekert et al., 1981; R. K. Thauer, 1982; R. E. Speece et al., 1983)
Ni ²⁺	0.006	Augmenta l'activitat.	(W. D. Murray i L. Van den Berg, 1981 ^b)
Mo ⁶⁺	0.05	Augmenta el creixement cel·lular.	(P. Scherer i H. Sahm, 1981)
Ba ²⁺	0.01 - 0.1	Floculació.	(G. Lettinga et al., 1980)
W ⁶⁺	-	Augmenta l'activitat	(J. Winter et al., 1984)
SO ₄ ²⁻	< 75	Augmenta l'activitat metanogènica.	(A. W. Khan et al., 1979)
SO ₄ ²⁻	0.02	Augmenta l'activitat.	(L. Van den Berg et al., 1980)
SO ₃ ²⁻	10	Augmenta el creixement.	(P. H. Rönnow i A. H. L. Gunnarsson, 1981)
CO ₂	57	Fa màxima μ .	(A. Lacoursiere et al., 1986)
CO ₂	7.5	Fa màxim el rendiment cel·lular.	(A. Lacoursiere et al., 1986)

de CH_4 , fins i tot, en un 40 %, i disminuir la concentració d'AGV. En aquest cas, aquests micronutrients poden arribar a fer-se essencials per al creixement celular (R. E. Speece i P. L. McCarty, 1964; D. J. Hoban i L. Van den Berg, 1979; A. W. Khan et al., 1979; P. H. Rönnow i A. H. L. Gunnarsson, 1981; W. D. Murray i L. Van den Berg, 1981^b; P. Scherer i H. Sahm, 1981; G. D. Sprott i K. F. Jarrel, 1981; I. J. Callander i J. P. Barford, 1983^a; R. E. Speece, 1983; L. H. Nel et al., 1985; A. Wilkie et al., 1986). Tot i així, un excés d'aquests elements resulta inhibidor o tòxic (T. K. Mazumder et al., 1987).

L'addició de nitrogen al medi de cultiu augmenta substancialment la conversió de la cel·lulosa i, en determinades condicions, aquest augment és superior al 100 % (des del 31 % fins al 64 %). En canvi, aquesta mateixa addició fa baixar la conversió en el cas de l'hemi-cel·lulosa. La causa d'aquest comportament diferencial, segons S. Ghosh et al. (1985), resideix en que, en presència d'un excés de nitrogen, els microorganismes prefereixen sintetitzar un sistema enzimàtic senzill per a hidrolitzar la cel·lulosa i els glucans a glucosa, que no pas els diferents sistemes enzimàtics necessaris per a hidrolitzar l'hemi-cel·lulosa i els seus intermediaris a una barreja complexa.

Així com el creixement d'algun metanogen, com ara el *Methanosarcina barkeri*, depèn de la concentració de Co^{2+} i Mo^{6+} (P. Scherer i H. Sahm, 1981), el Ni^{2+} també és essencial per a qualsevol metanogen (G. B. Diekert et al., 1981). De fet, la formació d'1 g de cèl·lula seca requereix 150 nmol de Ni^{2+} , ja que aquests microorganismes contenen un co-factor de níquel-tetrapirrol, F_{430} , que està directament relacionat amb la formació de CH_4 . La importància que té el Ni^{2+} en experiments de laboratori, per la considerable reducció de l'activitat bacteriana que provoca una manca de Ni^{2+} , disminueix en la digestió a nivell de planta industrial, on normalment no es considera, per ésser essencial només a nivell de traces (R. E. Speece et al., 1983).

Alguns microorganismes, com ara el *Methanobacterium wolfei* o el *Methanocorpusculum parvum*, necessiten W^{6+} en petites quantitats per al seu creixement (J. Winter et al., 1984; G. Zellner et al., 1987). La majoria de microorganismes que necessiten W^{6+} per al seu creixement en necessiten força més quan s'alimenten d' H_2/CO_2 que no

pas quan s'alimenten de formiat o altres substrats (G. Zellner i J. Winter, 1987). També hi ha altres microorganismes que s'alimenten de H_2/CO_2 per a produir CH_4 , però necessiten acetat, formiat, metanol, o algun altre substrat per al seu creixement (H. P. Zabel et al., 1984).

Sovint s'afegeixen nutrients com ara NH_4Cl , KH_2PO_4 , K_2HPO_4 , etc., per a arribar a la seva proporció adequada (balanç de nutrients) al metabolisme dels microorganismes (J. T. Pfeffer, 1974). No és dolent, però sempre que sigui possible és millor barrejar diferents tipus de residus per a aconseguir aquesta proporció, que no pas afegir nutrients en forma de substància comercial.

2.2.3.8.1. Influència del fòsfor.

Quan la concentració de P (normalment en forma de P^{5+}) en el medi és més gran de 10 mg/l, es pot dir que la producció total d'AGV i les proporcions molars dels diferents àcids (acetat: 0.73, propionat: 0.15, butirat: 0.09; aproximadament) no es veuen afectades per aquest element. Si la concentració de P es redueix a 5 mg/l, es produeix una inhibició en la producció d'AGV, per disminució de la digestibilitat de l'arabinosa, la xilosa, i la cel·lulosa-glucosa; però, tot i això, es mantenen les proporcions molars entre els diferents àcids. Els valors inferiors a 1 mg/l, produeixen dràstiques reduccions en la producció d'AGV i provoquen canvis en les proporcions molars (de l'ordre de 0.68/0.21/0.10 per als àcids esmentats), de manera que el propionat i el butirat augmenten, i l'acetat disminueix. A més, en aquest darrer cas, la digestibilitat de la cel·lulosa-glucosa es redueix a la meitat del seu valor normal (S. Komisarczuk et al., 1987).

D. B. Archer (1985), en un treball realitzat en cultius purs de *Methanosarcina barkeri* on estudia la metanització a partir de H_2/CO_2 , exposa que a la més baixa concentració inicial de fòsfor en el medi emprada ($1.25 \mu M$), i mentre la velocitat de metanogènesi és constant, no es produeix un creixement cel·lular net; ara bé, a la concentració inicial de fòsfor en el medi més gran ($11.25 \mu M$), existeix un creixement cel·lular lineal amb el temps. després que el fòsfor ha estat eliminat del medi per incorporació a la cèl·lula.

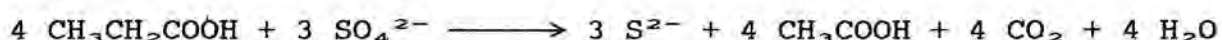
També s'ha demostrat que si l'addició de P va acompanyada d'una addició d'urea, la producció de biogàs i d'AGV, augmenten aproximadament en 1/3 (M. Durand et al., 1986^a).

2.2.3.8.2. Influència del sofre.

El S és un nutrient necessari per a la síntesi de proteïnes microbianes i, com demostren M. Durand et al. (1986^b), un baix nivell de S (8.4 mg/l, en el seu estudi) provoca una disminució superior al 30 % en el N proteic i microbià, i fa disminuir l'eficàcia de la síntesi protèica. Ara bé, els mateixos autors troben que la carència de S no provoca una disminució momentània significativa d'AGV ni de ST.

La inhibició que provoca el SO_4^{2-} ve donada per tres factors:

- i. Competència entre substrats. Els bacteris reductors de sulfats estan en condicions de competir amb els metanògens per substrats immediats, com s'ha explicat anteriorment (H. Sahm, 1984); amb l'avantatge que la reducció del SO_4^{2-} és termodinàmicament més favorable que la reducció de CO_2 , i per tant els reductors de sulfat creixeran més ràpidament que els metanògens. De les dades bibliogràfiques pot deduir-se que quan la relació $\text{DQO}/\text{SO}_4^{2-}$ és inferior a 10, no es produeix fermentació metanogènica, sinó que predomina la reducció de SO_4^{2-} (A. Mulder, 1984). Així, quan més alta sigui la relació $\text{DQO}/\text{SO}_4^{2-}$, més afavorida quedarà la fermentació metanogènica. Segons A. Mulder (1984), per al cas de l'àcid propiònic la reacció de competència que té lloc és:



Hi ha autors que afirmen que els bacteris reductors de sulfats utilitzen els àcids propiònic i butíric, però no s'alimenten d'acetat (A. Mulder, 1984; Z. Isa et al., 1986); mentre que d'altres afirmen el contrari (W. A. Hamilton, 1983; S. R. Harper i F. G. Pohland, 1986).

- ii. Inhibició pel S^{2-} format en la reducció bacteriana del SO_4^{2-} (A. C. Duarte i G. K. Anderson, 1982; H. Sahm, 1984). El SO_4^{2-} , per

sí sol, no és gaire tòxic, prova d'això és que concentracions de 5000 mg S/l en SO_4^{2-} no tenen un efecte significatiu en la producció de CH_4 , en digestors anaeròbics d'alta velocitat (Z. Isa et al., 1986); ara bé, els bacteris reductors de sulfat, el redueixen a S^{2-} , que en concentracions superiors als 200 mg/l resulta tòxic per als metanògens. Com ja s'ha comentat al llarg de la secció 2.2.2, els bacteris reductors de sulfat són molt sensibles a l'oxigen i mai no es recuperen totalment després d'ésser exposats a aquest (M. Labat i J. L. García, 1986). La toxicitat del S^{2-} és funció del pH del medi, donat que l' H_2S no ionitzat és capaç d'atravessar la membrana cel·lular (R. E. Speece, 1983). Així, I. W. Koster et al. (1986) han exposat al S^{2-} , fangs procedents d'un digestor UASB, a 30 °C, i han demostrat que l'efecte del S^{2-} sobre la formació de CH_4 a partir d'acetat està relacionat amb la concentració d' H_2S lliure en el rang de pH 6.4 - 7.2, relació que no es manté en el rang 7.8 - 8.0. En la bibliografia poden trobar-se treballs que indiquen que la producció de CH_4 en digestors discontinus no aclimatats s'inhibeix a concentracions de 50 mg S^{2-} /l (H. Kroiss i F. Plahl-Wabnegg, 1983), mentre que en un filtre anaeròbic, 400 mg S^{2-} /l no tenen un efecte apreciable sobre la producció de CH_4 , la qual es redueix en un 30 % a 800 mg S^{2-} /l (G. F. Parkin i R. E. Speece, 1983).

- iii. Precipitació d'elements en traces, essencials per al creixement microbià, pel S^{2-} format (H. Sahm, 1984). El S^{2-} produït pels bacteris reductors de sulfat es distribueix en les formes $\text{H}_2\text{S}_{(\text{gas})}$, $\text{H}_2\text{S}_{(\text{aq})}$, $\text{HS}^{-}_{(\text{aq})}$, i $\text{S}^{2-}_{(\text{aq})}$. En condicions anaeròbiques l' H_2S és el producte metabòlic final de la degradació dels compostos que contenen S, bé siguin orgànics o inorgànics. La presència de SO_4^{2-} pot tenir efectes beneficiosos en la digestió anaeròbica, ja que el S^{2-} format pot fer precipitar metalls pesants tòxics (A. W. Lawrence i P. McCarty, 1965); però, la formació de SO_3^{2-} i S^{2-} , a càrrec dels bacteris reductors de sulfat, pot induir la precipitació de metalls no alcalins reduint la seva disponibilitat als microorganismes (I. J. Callander i J. P. Barford, 1983^a), i veient-se afectat el creixement d'aquests provocant una davallada en la producció de biogàs.

2.2.4. Tipus de digestors aplicats a la digestió anaeròbica.

Cal distingir entre el que és un digestor, o reactor biològic, i el que és un procés de digestió. El digestor és aquella unitat on es produeix la reacció bioquímica; mentre que el procés de digestió és tot el conjunt d'elements que s'empren, des de l'entrada de l'aliment fins a la sortida de l'efluent, i per tant pot incloure un o més digestors en el seu esquema global.

Algun dels digestors emprats en els processos anaeròbics ha estat adaptat dels processos aeròbics, com ara els digestors de llit fix i els de llit mòbil; mentre que d'altres s'han desenvolupat expressament per als processos anaeròbics, com és el cas dels digestors de llit fluïditzat i de llit expandit.

Bona part dels digestors poden operar en continu i en discontinu. L'operació en continu consisteix en afegir l'aliment contínuament al digestor, i en conseqüència extreure un corrent efluent també en forma contínua; mentre que l'operació en discontinu consisteix en abocar de cop tota la biomassa a tractar al digestor, prèviament inoculat amb un residu ric en població bacteriana per tal d'iniciar més ràpidament la fermentació.

Els avantatges que presenten els digestors en discontinu són els següents:

- i. Minimitzen els costos d'instal·lació.
- ii. Pel seu disseny i funcionament més senzills, requereixen menor manteniment tècnic.
- iii. Permeten tractar més varietat de residus, i emprar-se per a determinar la biodegradabilitat de diferents materials i constants de velocitat.

D'altra banda, els avantatges que presenten els digestors en continu són els següents:

- i. Mantenen una producció de biogàs més constant amb el temps, tant

en quantitat com en composició.

- ii. No presenten tants problemes mecànics en la càrrega i en la descàrrega.
- iii. Permeten la seva aplicació a grans explotacions.

Els tipus d'agitació normalment aplicats als digestors són: mecànica (mitjançant un agitador de pales o hèlix dins del digestor), pneumàtica (per recirculació del biogàs o líquid efluent), hidràulica (provocant turbulències dins del digestor mitjançant la pròpia forma d'aquest o amb deflectors), o combinació d'aquests.

Les úniques variables a les que afecta la forma del digestor són l'agitació i la facilitat de sortida del biogàs.

La calefacció dels digestors s'efectua mitjançant bescanviadors de calor interiors (al digestor) o exteriors (en el corrent de recirculació); i pel que fa a l'energia calorífica necessària per a mantenir la digestió, s'ha trobat que, de totes les entrades de calor al digestor, la més important, i amb molt, és l'energia requerida per a augmentar la temperatura de l'aliment fins a la temperatura d'operació (S. Ghosh, 1981; G. P. Noone, 1986). El calor necessari per a l'operació del digestor també pot subministrar-se amb altres sistemes d'alta eficàcia, com ara la injecció directa de vapor (G. P. Noone, 1986).

La inquietud central del tractament anaeròbic de residus ha estat sempre l'augment del rendiment del procés, i això ha permès que els digestors evolucionessin amb el temps. Així, a una primera generació de digestors, de disseny senzill i sense retenció de biomassa, va seguir l'anomenada segona generació de digestors, que permet augmentar la concentració de microorganismes a l'interior del digestor, de manera que el TRH sigui inferior al TRS, mitjançant la separació i recirculació de la biomassa al digestor o retenint-la directament per fixació, per exemple, en els porus d'un substrat inert.

Aquests digestors de segona generació permeten quadruplicar les velocitats de càrrega orgànica, que arriben a ésser de

12 - 18 kg DQO/(m³·dia), i reduir els TRH a la meitat, treballant a TRH inferiors a les 24 h. La descomposició de la matèria orgànica que pot obtenir-se, és de l'ordre del 50 - 60 %, i el contingut de CH₄ en el biogàs és del 60 - 70 % (L. Van den Berg i K. J. Kennedy, 1982; A. Bories et al., 1983; H. Sahm, 1984; A. Bories, 1985). Per això, la recerca actual es proposa l'ús de microorganismes immobilitzats, efectuant la digestió en columnes farcides de materials que contenen microorganismes adherits, o farcides de microorganismes en forma granular.

De fet, l'adhesió bacteriana a superfícies sòlides ha estat estudiada des de fa molt de temps en el camp marí, i també en la formació de plaques dentals. Ara bé, els mecanismes de fixació de la biomassa en un material suport no són gaire conegudes, i no poden aplicar-se teories generals sense estudiar prèviament cada sistema en particular. Per això, l'aplicació de tècniques de fixació de microorganismes a la digestió anaeròbica és relativament recent (M. Henze i P. Harremoës, 1983; M. S. Switzembaum, 1983^b; I. J. Callander i J. P. Barford, 1983^b).

Cal indicar que en les condicions en que operen els digestors de segona generació, un augment en la velocitat de flux compacta les partícules adjacents, disminuint la difusibilitat i l'àrea superficial efectiva de les partícules, la qual cosa provoca un augment en la resistència per difusió i una reducció en el factor d'efectivitat dels microorganismes (F. Ishimura et al., 1982; S. Furusaki et al., 1982).

Com a resultat d'un disseny i d'una estratègia d'operació diferents per al control de l'H₂ i dels AGV, cada tipus de digestor enriqueix i adapta la població bacteriana d'una forma característica, tant l'acidogènica com la metanogènica, donant lloc a diferents models d'utilització del substrat, de cinètica de conversió, i d'estabilitat operacional (S. R. Harper i F. G. Pohland, 1986). Per tot això, l'elecció d'un digestor o un altre, dependrà principalment del nivell de depuració desitjat, de l'equipament disponible, i de l'avaluació econòmica del procés.

A continuació es descriuen els digestors més emprats en la digestió anaeròbica.

2.2.4.1. Estany anaeròbic.

L'estany anaeròbic consisteix en un dipòsit obert a l'aire lliure, d'una profunditat superior als 3 m per tal d'assegurar les condicions anaeròbiques en la seva part inferior. La finalitat d'aquest digestor és únicament la depuració, ja que el biogàs produït no es recull ni s'emmagatzema.

Donada la seva simplicitat i el seu desús, no es detallen més característiques d'aquest digestor; però cal destacar l'important impacte que genera sobre el medi ambient.

2.2.4.2. Abocador.

El tractament en abocadors constitueix un procés sencer de tractament anaeròbic, i com a tal s'hauria de tractar en la secció 2.2.5., però donada la seva simplicitat es considera en aquesta secció de digestors.

Els abocadors (veure Figura 2.4) són grans extensions de terreny on es sobreposen capes successives de terra i de residus que periòdicament es recobreixen amb materials inerts. Aquests materials es disposen damunt d'una capa impermeable de terreny adequadament preparat per a tal fi. Un abocador pot ésser controlat o incontrolat, però en ambdós casos la digestió anaeròbica es produeix espontàniament.

L'abocador lliure no pot considerar-se una via de tractament, només és un "treure's del damunt" el residu, i sovint és una font de problemes. L'abocador controlat requereix un terreny idoni, normalment allunyat dels nuclis habitats, i bàsicament s'emptra per a digerir residus sòlids.

Els lixiviats d'abocadors es componen d'una gran quantitat d'olis, dissolvents, productes químics sintètics, metalls tòxics, matèria orgànica dissolta i particulada, i altres materials orgànics i inorgànics (R. C. Ahlert et al., 1983). D'aquí que, el gran problema dels abocadors és la contaminació de les aigües subterrànies per part del lixiviats, i de l'aire per part del gas emergent.

L'elevat contingut en CH_4 i els contaminants presents en el gas de sortida (H_2S i hidrocarburs halogenats) han fet que els propietaris d'abocadors comencessin a recollir el biogàs d'una forma controlada i a sotmetre'l a tractaments per tal d'utilitzar-lo i treure'n un rendiment econòmic. Aquesta utilització del biogàs pot fer-se mitjançant un motor de combustió per a generar calor o corrent, o bé emprant-lo directament com a combustible, cremant-lo o incorporant-lo a una xarxa pública de gas.

Els principals avantatges que ofereix l'abocador, són (A. J. M. Jans, 1985):

- i. Fàcil posta en marxa. S'anomena posta en marxa al període que es prenen els microorganismes, especialment els metanògens, per a multiplicar-se i formar la població suficient com per a obtenir-ne una producció de CH_4 apreciable.

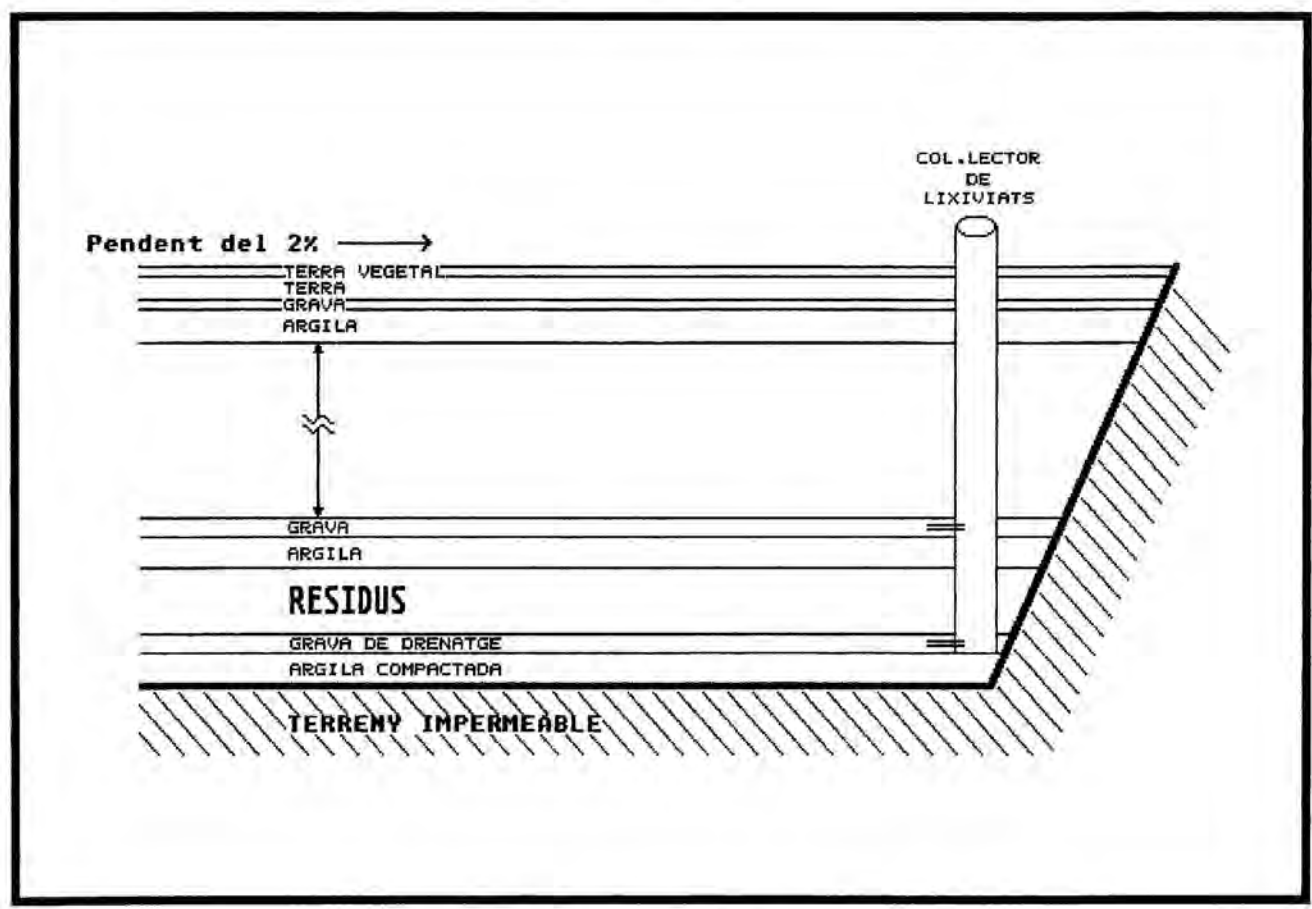


Figura 2.4. Esquema d'un abocador.

- ii. Permet concentracions elevades de sòlids (20 - 60 %).
- iii. Permet concentracions variables segons l'època de l'any.
- iv. Presenta un cost econòmic baix, ja que és un procés simple.

Paral·lelament presenta els següents desavantatges (A. J. M. Jans, 1982) a saber:

- i. Requereix una extensió de terreny considerable.
- ii. És un procés incontrolat, en el que els bacteris estan sotmesos a unes condicions que disten molt d'ésser les òptimes, per tant la producció de biogàs és baixa. En funció del tipus d'abocador, no s'aprecia producció de biogas fins que han passat entre 2 i 20 anys. Tot i això, quan es recircula el lixiviat, es compacta el residu, i s'optimitza el procés d'ompliment, la producció pot ésser apreciable en uns quants mesos, per bé que el procés s'encareix considerablement (M. G. Buivid i D. L. Wise, 1981).
- iii. Fruit dels punts anteriors i de les emanacions produïdes, una gestió deficiente de l'abocador provoca un impacte ambiental considerable.
- iv. Donada la pèrdua de substrat metanogènic a través del lixiviat i l'insuficient sistema de recuperació de gas que s'aplica en aquests processos, que tot i així comporta una infraestructura d'elevada inversió, el rendiment en biogàs és força baix (es recupera un 30 - 70 %).

2.2.4.3. Digestor tipus tanc agitat.

Aquest digestor, de disseny senzill (veure Figura 2.5), consisteix en un reactor cilíndric o oval (en aquest cas amb una relació alçada/diàmetre de l'ordre de 1 a 3), en el que a l'eix vertical s'hi disposa un agitador rotatori, que provoca bombolles de gas dins del fluid, manté als microorganismes en moviment, i homogeneïtza el substrat, evitant així, la sedimentació de fangs i la formació d'una capa d'escuma sobrenedant. Permet un millor control

respecte dels processos anteriorment esmentats, i per tant proporciona velocitats de conversió superiors (J. Winter, 1984).

Les primeres versions d'aquest digestor empraven TRH molt llargs, d'uns tres mesos; però avui dia, la majoria d'aquests digestors operen ja amb càrrega diària.

Molts autors coincideixen en assenyalar els següents problemes, per als digestors tipus tanc agitat (A. W. Khan et al., 1983):

- i. Els fangs digerits requereixen costosos mètodes de concentració per arribar a un 20 - 30 % en ST, concentració mínima per a poder-los abocar, i l'efluent aquós resultant de l'assecat també s'haurà de tractar abans d'abocar-lo (un tractament aeròbic de 3 - 5 dies és suficient). Tot i l'aprofitament del sòlid sec com a combustible o reacondicionador del sòl, aquests passos de post-tractament limiten molt les seves possibilitats.

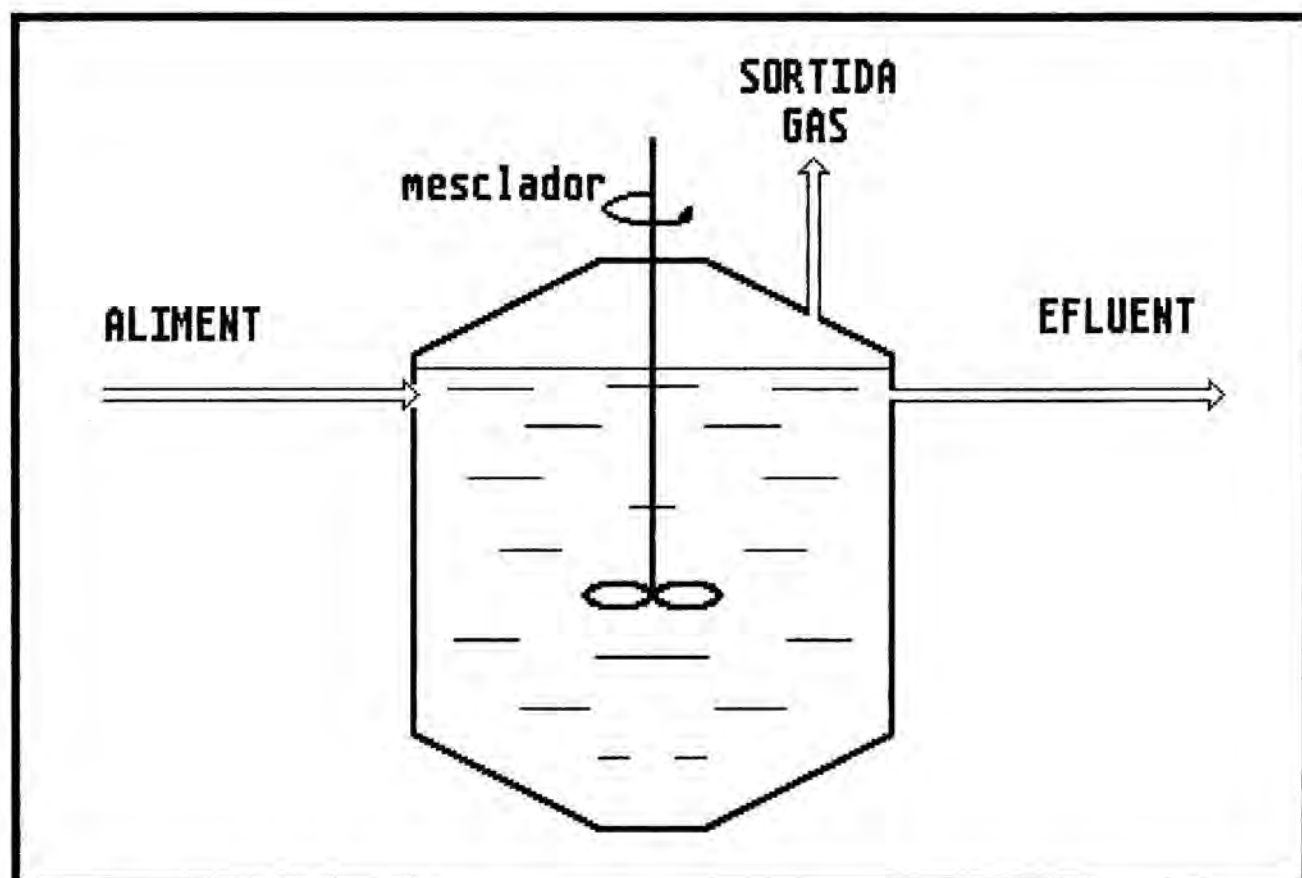


Figura 2.5. Esquema d'un digestor tipus tanc agitat.

- ii. El volum de digestor necessari és força gran, i per tant es requereix una elevada inversió inicial.
- iii. Operant en continu, no permet enprar TRH gaire baixos, perquè s'arrossegarien els metanògens.
- iv. Els diferents grups de microorganismes que participen en la digestió contribueixen al cultiu mixt d'igual manera.

Per a substrats sòlids i semi-sòlids, segons M. Gerletti (1981), aquest digestor només garanteix el bon funcionament, quan es combinen amb excrements animals o amb llots de depuradora; però, tot i això, J. P. Bolte et al. (1984) han trobat que són inadequats per a digerir corrents diluïts de residus agrícoles.

Emprant un digestor tipus tanc agitat, A. J. Van der Vlugt i W. H. Rulkens (1984), han tractat anaeròbicament una fracció orgànica de RSU de 0.66 - 1.4 mm de diàmetre, que contenia un 6 % de ST, dels que el 30 - 33 % eren SV, i operant a 49 dies de TRH, a 30 °C, obtenen una reducció en els SV del 55 % i una producció de 0.5 m³ CH₄/kg SV.

A Espanya la majoria dels digestors en funcionament, bé siguin plantes pilot o industrials, són del tipus tanc agitat, i els TRH emprats són de 10 - 30 dies (J. Rieradevall, 1984).

2.2.4.4. Digestor de flòculs recirculats.

El digestor de flòculs recirculats, o de contacte, que és similar al de fangs activats, neix quan, en digerir residus domèstics, G. J. Schroepfer et al. (1955) proposen millorar les condicions del digestor tanc agitat. La reforma consistia en separar els fangs de l'efluent per sedimentació, en un clarificador o decantador sòlid-líquid, i tornar-los a recircular al digestor (veure Figura 2.6).

El biogàs produït en el digestor tendeix a adherir-se als flòculs i a fer-los pujar, conferint una decantabilitat baixa a la biomassa anaeròbica. Aquesta circumstància fa que la separació i recirculació dels flòculs al digestor sigui l'etapa crítica d'aquest

digestor. Per aquest motiu, sovint, cal aplicar mètodes coadjuvants com floculació química, desgasificació al buit, flotació, centrifugació, aplicació de xocs tèrmics al corrent entre el digestor i el decantador que permetin aturar la producció de gas, ultrafiltració, etc. (M. Pichon, 1984). Tot i això, freqüentment es recircula part del gas produït, per tal d'augmentar l'agitació (J. A. Fiestas et al., 1978; H. Sahm, 1984).

Els principals avantatges del digestor de flòculs recirculats (J. A. Fiestas et al., 1981; H. Sahm, 1984) són:

- i. Permeten augmentar la concentració de metanògens en el digestor, ja que proporcionen TRS més elevats mentre que el TRH roman inalterat.
- ii. Fruit d'això, permeten reduir el volum del digestor, i per tant

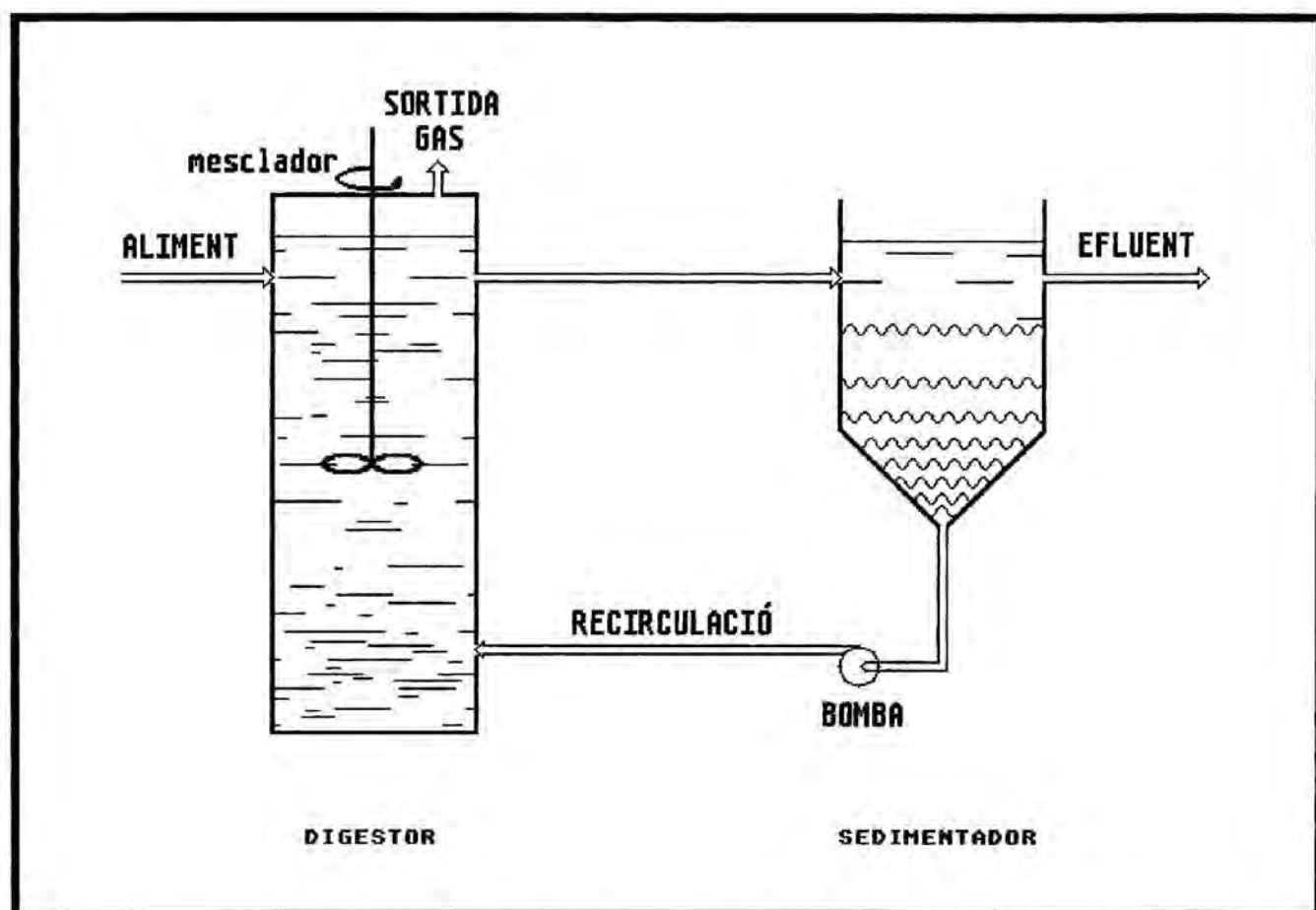


Figura 2.6. Esquema d'un digestor de flòculs recirculats.

disminuir els costos.

iii. L'eficàcia d'aquest digestor és superior a la del tanc agitat.

Els digestors de contacte s'apliquen freqüentment en el tractament de residus procedents de la indústria alimentària (D. Verrier et al., 1983^a).

S'han comercialitzat diferents sistemes de tractament de residus basats en aquest digestor, entre ells l'ANAMET (ANaerobic Aerobic METHane production), procés que consta de dues etapes. La primera és anaeròbica i es du a terme en un digestor tanc agitat, l'efluent del qual es desgasifica i flocula en un tanc posterior per a purgar o retornar al digestor els fangs sedimentants. Aquesta primera etapa elimina un 80 - 90 % de la DQO inicial. La segona etapa del procés és aeròbica, i depura bona part de la DQO restant. El biogàs generat en el procés es crema per a obtenir-ne energia. (B. Frostell, 1982^b; L. Huss, 1983; H. Sahm, 1984).

Normalment, els digestors de contacte operen a TRH de 4 a 5 dies, amb una càrrega volumètrica de 2 - 4 kg DQO/(m³_{dig}·dia). La producció de biogàs és de l'ordre de 1 - 2 m³_{biogàs}/(m³_{dig}·dia), aconseguint una disminució del 80 - 95 % en la DQO inicial.

2.2.4.5. Digestor de llit fix.

El primer digestor de llit fix ideat fou el digestor de filtre anaeròbic (FA), que en la seva primera versió (J. C. Young i P. L. McCarty, 1969) va ésser dissenyat per tal d'evitar la separació i recirculació de biomassa necessàries, quan es desitja aconseguir una elevada retenció de fangs a TRH llargs. Aquest sistema consistia en un digestor de flux ascendent, ple d'un material de suport disposat a l'atzar. Els autors van suggerir aquest digestor per a poder aplicar grans velocitats de flux al tractament de residus industrials i de residus solubles de baix contingut en matèria orgànica.

En els digestors de FA, el filtre està format per un o més llits que contenen un material de suport inert, d'elevada superfície específica, com grava, pedra triturada, coc, o plàstic. Aquest

material de suport, actua com una superfície estacionària per a la fixació dels microorganismes. L'aliment s'estabilitza en passar a través del filtre, mercès al bon contacte existent entre l'aliment i la capa de sòlids biològics adherida al material de suport. Ara bé, els microorganismes no només creixen en la superfície d'aquest suport, sinó que també ho fan, i en quantitat important (J. C. Young i M. F. Dahab, 1983), en els intersticis que deixa aquest material, on gaudeixen d'un microclima protector. Quan s'ha establert una flora activa considerable, aquest microclima fa que el digestor de FA sigui força versàtil pel que fa a la variació en la velocitat de càrrega, i força estable als canvis moderats en les condicions del medi, com ara el pH, la toxicitat, o la temperatura (J. C. Young i P. L. McCarty, 1969).

Els digestors de FA poden operar en flux ascendent o en flux descendent; per bé que els primers permeten una retenció més elevada de les partícules no solubles i de la biomassa suspesa, per efecte de la sedimentació. Per aquest motiu, sovint, els digestors de FA operen en flux ascendent i sense recirculació, de manera que, encara que la producció de biogàs tendeixi a agitar el contingut del digestor, el flux (hidràulic, de substrat, de productes, i de microorganismes) té una elevada component de flux en pistó, que els confereix un alt grau d'eficiència biològica. Tot i així, la recirculació permet controlar, fins a cert punt, el gruix de la biopel·lícula desenvolupada, i també permet evitar problemes de toxicitat o pH (J. C. Young i M. F. Dahab, 1983).

La població que es desenvolupa en el digestor està en equilibri amb la velocitat de càrrega orgànica i el TRH aplicats. De manera que, per a un aliment biodegradable, s'estableix un equilibri entre la velocitat de deposició de sòlids en el suport i la velocitat de biodegradació. L'excés de biomassa s'elimina del digestor en l'efluent tractat, però també pot resultar interessant incloure un sistema de retro-rentat del llit per a eliminar-lo més fàcilment (J. C. Young i M. F. Dahab, 1983).

La primera aplicació a gran escala d'un digestor de FA va ésser el tractament d'aigua residual del processat del midó de blat (D. W. Taylor, 1972). En aquesta instal·lació, per a aliments majoritaris en carbohidrats, s'aconsegueix eliminar un 80 - 90 % de la DQO inicial

operant a velocitats de càrrega de 2 - 4 kg DQO/(m³-dia). El tractament que ofereix millors resultats és la purificació d'aigües residuals que contenen àcid acètic, metanol i àcid fòrmic, que són substrats directes per als bacteris metanogènics i que, alhora, tenen baixos coeficients de rendiment de biomassa. Per aquests substrats, la capacitat del digestor per a retenir biomassa permet eliminar fins un 90 % de la DQO inicial, operant a velocitats de càrrega de 10 - 20 kg DQO/(m³-dia), sense detectar-se una excessiva producció de fangs.

M. F. Dahab i J. C. Young (1982), treballant en digestors de FA de flux ascendent a escala de laboratori, arriben a la conclusió de que, l'eliminació de DQO i la producció de CH₄ és realitzada, majoritàriament, pels sòlids biològics atrapats en els intersticis del terç inferior del digestor. En un altre treball, els mateixos autors, J. C. Young i M. F. Dahab (1982), troben que quan l'aliment està prou tamponat com per a mantenir el pH idoni per al creixement dels metanògens, aquests digestors accepten xocs de càrrega de fins a quatre vegades la concentració, o velocitat de flux, normal d'operació.

A. Aivasidis i C. Wandrey (1983) digereixen acetat, amb *Methanosarcines*, utilitzant antracita com a suport per a fixar els microorganismes. Emprant velocitats de càrrega de 60 kg DQO/(m³-dia) i TRH inferiors a les 10 h, aconseguixen una eliminació del 90 % de la DQO inicial.

Aquest digestor, l'esquema del qual pot veure's en la Figura 2.7, s'ha aplicat a la digestió de residus agrícoles (E. Colleran et al., 1985^b) i ramaders (A. Wilkie i E. Colleran, 1986). En aquest darrer treball, realitzat amb el sobrenedant del purí de porc, s'empra poli-propilè per a la construcció del filtre. Els resultats demostren que aquest substrat, exempt de sòlids voluminosos, pot digerir-se amb eficàcia a elevades velocitats de càrrega i a TRH curts, en aquest tipus de digestor. A més, després d'una sobrecàrrega hidràulica o orgànica transitòria, el digestor retorna al seu funcionament estable. Segons els autors, i contràriament al que publiquen J. C. Young i M. F. Dahab (1983), la biopel·lícula adherida al suport plàstic conté la major part de la biomassa activa del interior del digestor.

Una característica important dels digestors de FA és llur capacitat de tamponament (R. V. Gadre i S. H. Godbole, 1986), la qual augmenta amb el temps. Aquesta propietat permet eliminar la neutralització del residu, practicada en els digestors de tipus tanc agitat, abans del seu tractament.

Els principals avantatges que presenta el digester de FA, són els següents (G. K. Anderson et al., 1985):

- i. Permet una concentració de biomassa activa molt elevada.
- ii. Evita l'arrossegament de partícules en condicions adverses i augmenta la resistència a la inhibició, millorant l'estabilitat del procés.
- iii. L'estratificació natural dels diferents tipus de microorganismes permet mantenir les condicions òptimes per a cada espècie.

Mentre que els desavantatges més importants són (G. K. Anderson et al., 1985):

- i. Si el contingut de sòlids suspesos en l'aliment és elevat, poden acumular-se'n de refractaris, el que obligaria a una neteja freqüent del filtre.
- ii. Donat el perill de col·lapsar-se per excés de biomassa, l'ús d'aquests digestors està limitat als aliments amb baixa concentració de DQO.

Un disseny similar al digester de FA és l'anomenat digester anaeròbic de pel·lícula fixa estacionària en flux descendent (DSFF). El primer model d'aquest digester fou desenvolupat per L. Van den Berg i K. J. Kennedy (1981), que van adherir bacteris acetogènics i metanogènics a la superfície interior d'una sèrie de tubs d'argila vermella de teula en paral·lel. El diàmetre interior d'aquests tubs era de 5 - 10 cm i la seva longitud d'uns 140 cm. Aquest model, que operava en corrent descendent per a evitar la formació de camins preferencials i de taps, típics dels digestors de FA, tenia $100 \text{ m}^2/\text{m}^3_{\text{d1g}}$ d'àrea de suport per a la formació de biopel·lícula. En tractar aigua residual procedent del blanquejat de mongetes, la

pel·lícula formada sobre l'argila tenia al voltant de 1 - 3 mm de gruix, aconseguint una velocitat de producció de CH_4 de 5 m^3/dia .

Posteriorment, aquest digestor ha evolucionat, donant lloc als tres models següents:

- i. Flux ascendent amb recirculació (K. J. Kennedy et al., 1985).
- ii. Flux descendent amb o sense recirculació (A. Bories et al., 1983).
- iii. Flux a través de suports orientats; és a dir, no disposats a l'atzar (L. Van den Berg i K. J. Kennedy, 1982).

La diferència essencial entre aquests tres models radica en les condicions hidràuliques i en la distribució de biomassa. Tots ells venen caracteritzats per la presència d'un material de suport estacionari, i tenen per objectiu evitar l'atrapat de sòlids suspesos en els buits intersticials, per tal que el procés sigui aplicable a residus d'elevat contingut en sòlids. Per a evitar l'acumulació dels sòlids, el funcionament d'aquests digestors acostuma a ésser en flux descendent (G. Lettinga et al., 1984).

Segons K. V. Lo et al. (1984), el desenvolupament dels digestors anaeròbics de llit fix ha proporcionat un mètode efectiu d'utilització dels residus agrícoles diluïts per a la producció de CH_4 . La biopel·lícula resultant permet elevats fluxes hidràulics a través del digestor, sense arrossegar microorganismes ni disminuir la producció de biogàs. Així, J. P. Bolte et al. (1984) han desenvolupat un model matemàtic que simula la resposta dinàmica d'un digestor de llit fix en corrent ascendent front a les característiques del residu, a la càrrega emprada, a la velocitat de flux, a l'àrea superficial i porositat del suport emprat, i a la temperatura. La conclusió que en treuen és que aquest digestor proporciona una operació estable, amb una ràpida resposta a influències externes transitòries com ara les condicions ambientals, i resulta força eficaç a temperatures relativament baixes (20 - 30 °C).

M. Harvey et al. (1984) observen, en un digestor DSFF en el que tracten residu porcí, que hi ha molts bacteris fortament adherits a

la superfície del suport, constituït per polièster perforat amb una agulla. Però, alhora troben una població bacteriana, morfològicament molt complexa, atrapada dins la matriu plàstica.

R. Samson i K. J. Kennedy (1985) han trobat que per al digestor DSFF, emprant residu del blanquejat de mongetes, el funcionament i característiques de barreja del digestor milloren en augmentar l'alçada d'aquest. Els calen 100 dies de posta en marxa per a obtenir una eliminació de DQO i una producció de biogàs òptimes. També assenyalen que el volum mort, degut a l'acumulació de biomassa en el suport, disminueix en augmentar l'alçada del digestor; i que, en el període de posta en marxa, el funcionament del digestor es veu més afectat per la superfície específica del material de suport que no pas per l'alçada del digestor.

P. J. Reynolds (1982) investiga l'efecte de la direcció del flux de l'aliment sobre la velocitat de posta en marxa en dos digestors de llit fix idèntics però amb suports diferents, per a tractar purí de porc. Un dels suports està format per fragments d'argila col·locats a l'atzar, i l'altre per petits anells de poli-propilè. No hi ha diferència significativa respecte de la direcció del flux de l'aliment, pel que fa a la velocitat de posta en marxa, a les velocitats de càrrega, i als TRH aplicats. Ara bé, l'autor observa que la natura del material de suport és un factor que afecta significativament la posta en marxa d'aquests digestors, ja que el temps per arribar a una eliminació de DQO eficient i estable és considerablement més curt per a l'argila (25 - 30 dies) que per al propilè (40 dies).

D. Verrier i G. Albagnac (1985) han comparat l'adhesió bacteriana, alimentant una barreja d'AGV a dos digestors de llit fix farcits amb dos suports diferents: vidre i PVC. Segons els autors l'adhesió inicial de bacteris al suport és òptima a un pH de 7.4, tenint efectes força positius en aquesta adhesió, el calci i el sodi en concentracions de fins a 2 mM/l. Per damunt d'aquest valor, l'efecte del calci i del sodi és perjudicial. Aquest estudi revela que la distribució de microorganismes és molt més uniforme en el cas del PVC que en el del vidre. Tot i que, inicialment, l'adhesió és només lleugerament superior en el PVC; amb el temps, l'adhesió queda molt més afavorida en aquest polímer, arribant a ésser, als 65 dies,

d'unes 7 vegades superior.

En un digestor de llit fix similar al de la Figura 2.7, K. J. Kennedy i L. Van den Berg (1982^a) tracten residu porcí a 35 °C. Emprant com a suport mahó triturat, que proporciona una superfície específica de 157 m²/m³, han trobat que el digestor manté elevades velocitats de càrrega orgànica i TRH curts sense cap mena de problema. Els autors aconseguixen carregar 18.7 kg SV/(m³·dia), sense acumulació substancial d'AGV ni reducció en la qualitat del biogàs, i, alhora, obtenen una producció màxima de CH₄ de 3.8 m³(STP)/(m³·dia). També observen que la conversió de SV en CH₄ disminueix en disminuir el TRH.

K. J. Kennedy et al. (1985) han avaluat l'estabilitat dels digestors DSFF sota xocs de càrrega orgànica extrema d'aigua residual que conté sucrosa i àcid acètic ben tamponats, a les temperatures de 27 i 35 °C. En aquestes condicions, els digestors suporten bé entre

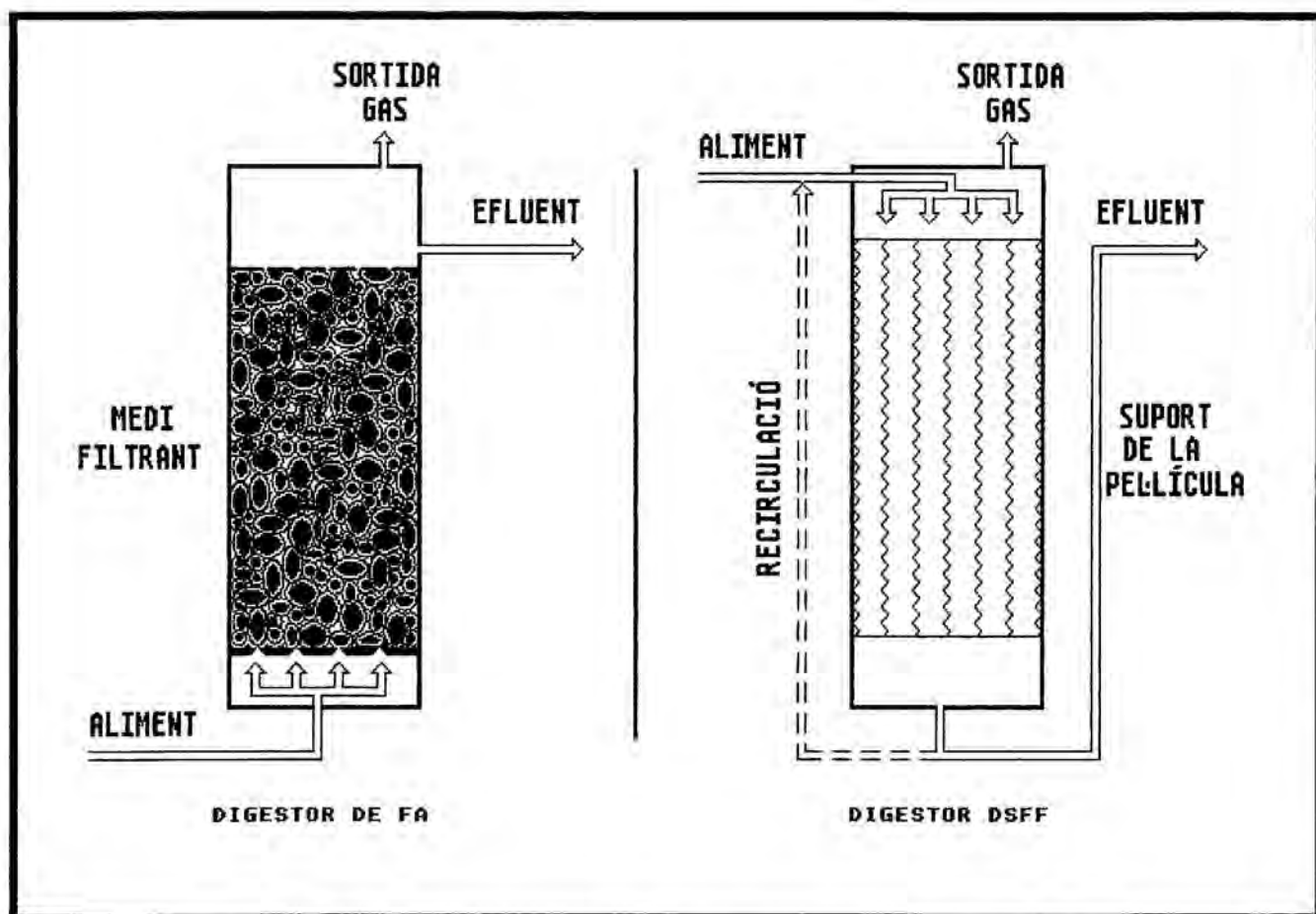


Figura 2.7. Esquema de dos digestors de llit fix.

5 i 7 vegades la càrrega habitual. La sobrecàrrega es caracteritza per l'augment de concentració d'AGV, la disminució en el pH del digestor, i l'augment d'esponjositat en la biopel·lícula, però els digestors recuperen la normalitat en un període relativament curt de temps (24 - 72 h). En la recuperació de l'activitat biològica després d'una sobrecàrrega, el pH del digestor és més important que la concentració d'AGV; i els autors troben que els digestors no poden funcionar a càrregues orgàniques extremes quan l'aliment no és prou tamponat.

Les lentes velocitats de creixement dels microorganismes, especialment dels metanògens, fan que la formació de la biopel·lícula sigui també lenta; la qual cosa obliga a aplicar als digestors de llit fix temps de posta en marxa molt llargs. En la bibliografia poden trobar-se temps de posta en marxa de fins i tot 9 mesos (M. S. Switzenbaum i W. J. Jewell, 1980), tot i que, posteriorment, M. Henze i P. Harremoës (1983) fixen els temps típics de posta en marxa en 1 - 2 mesos quan es vol colonitzar un material de suport verge.

M. Shapiro i M. S. Switzenbaum (1985) troben que la velocitat inicial d'acumulació de metanògens en la biopel·lícula augmenta en fer-ho la càrrega orgànica i la concentració de SVS, essent aquest darrer factor el més important. Aquests resultats indiquen que el temps de posta en marxa dels digestors anaeròbics de llit fix pot escurçar-se mantenint una càrrega orgànica i una concentració de biomassa activa elevades dins del digestor durant aquest període.

K. J. Kennedy i L. Van den Berg (1982^b), treballant en digestors DSFF, han arribat a les següents conclusions:

- i. L'operació d'aquests digestors, a 10 - 35 °C, pot suportar severes sobrecàrregues hidràuliques sense patir massa problemes de conversió ni de producció. Els autors han aconseguit que després d'aplicar una càrrega hidràulica de 94 kg DQO/(m³·dia) durant 24 h, el digestor retorni a la normalitat en un període de 12 - 48 h, el que indica que aquest tipus de digestors és força estable. A més, la qualitat i quantitat de gas, que també es veuen afectades per la sobrecàrrega, retornen igualment al seu valor normal en parar l'alimentació.

- ii. La conversió de la DQO durant la sobrecàrrega depèn de la temperatura d'operació i del tipus de residu a digerir. Els autors han trobat que la conversió de DQO disminueix en augmentar la sobrecàrrega.
- iii. En condicions estacionàries, i a nivells raonables d'àcids acètic i propiònic (300 - 500 mg/l), el digestor conserva part de la seva capacitat metanogènica.
- iv. La majoria dels microorganismes del digestor es troben en la pel·lícula microbiana.
- v. Aquests digestors poden operar a temperatures inferiors a l'òptima i, tot i així, no veure's gaire afectada la composició del biogàs ni l'eliminació de la DQO, per una sobrecàrrega.

2.2.4.6. Digestors de llit fluïditzat i de llit expandit.

Els digestors de llit fluïditzat i de llit expandit, llurs esquemes bàsics poden veure's en la Figura 2.8, també es caracteritzen per la presència d'un material inert. Aquest material, granular, que omple parcialment el reactor tubular, és el suport mòbil per a l'adhesió de microorganismes i s'expandeix al llarg del digestor mitjançant un flux ascendent. Aquests digestors requereixen recircular l'efluent per tal de garantir la velocitat de flux necessària per a aixecar els grànuls. A més, aquest corrent de recirculació permet establir unes condicions properes a les del model de barreja perfecta, fent que la resistència al transport de matèria sigui mínima (G. Lettinga et al., 1984; M. T. Suidan et al., 1988).

Els bacteris es fixen i creixen sobre els grànuls fluïditzats o expandits de sorra, grava, antracita, argila, carbó actiu, resina o granat, per a formar una biopel·lícula, des d'on degraden la matèria orgànica. El diàmetre usual de partícula d'aquests grànuls oscilla entre els 0.1 i 1 mm (W. K. Shieh, 1980; M. Pichon, 1984; J. J. Heijnen et al., 1985).

Cal dir que l'activitat dels protozoos pot jugar un paper decisiu en la reducció de sòlids en suspensió de l'aliment a digerir

(W. J. Jewell, 1981; W. J. Jewell i G. Schraa, 1981).

El digestor de llit fluïditzat opera a velocitats de flux ascendent superiors a les del digestor de llit expandit, pel que les raons de recirculació emprades (quocient entre el cabal de recirculació i el cabal alimentat) són també més elevades. En el digestor de llit fluïditzat, el gruix de la pel·lícula es controla per la mida i densitat dels grànuls, per la velocitat de flux ascendent, i per diferents tècniques de regeneració del llit. Les partícules individuals no tenen una posició fixa al llit, però tendeixen a moure's dins d'un determinat volum. L'excés de fangs s'elimina en el corrent efluent i en la regeneració del llit.

En el digestor de llit expandit, introduït per M. S. Switzenbaum i W. J. Jewell (1980), el gruix de la pel·lícula ve regulat pel contacte físic entre les partícules. La mida dels grànuls és comparable a l'emprada en els llits fluïditzats, però lleugerament superior. L'expansió del llit es manté a un nivell, en el qual totes les partícules conserven constant la seva posició dins del llit.

Els dos digestors són força similars i ambdós acostumen a treballar amb una recirculació externa. La principal diferència pràctica entre ambdós digestors rau en que en el de llit expandit els fangs estan presents en la part inferior del digestor, mentre que en el de llit fluïditzat els fangs es distribueixen d'una forma més uniforme per tot el digestor, si bé el gruix de la pel·lícula tendeix a ésser màxim en la part superior.

La producció de gas, sovint provoca l'aparició d'escuma i dona problemes de flotació en la part superior dels digestors, la qual cosa pot controlar-se per medis hidràulics o mecànics evitant la fuga de partícules en el corrent efluent.

Ambdós sistemes, que de fet són filtres anaeròbics de suport mòbil, es caracteritzen per proporcionar una gran àrea superficial per a l'adhesió bacteriana, i per gaudir d'unes característiques de mescla excel·lents per al contacte substrat-biomassa (A. D. Meunier i K. J. Williamson, 1981^a).

Els principals avantatges que presenten aquests digestors (B. Frostell, 1982^a; H. Sahm, 1984; J. J. Heijnen et al., 1985) són:

- i. La fluïdització o expansió del llit permet exposar tota la superfície de cada grànul colonitzat al líquid, millorant el contacte entre ambdós.
- ii. La formació de la biopel·lícula adherida al suport provoca un augment de concentració biomàssica i, per tant, es requereix una menor àrea de contacte amb l'aliment. A més, es minimitzen els problemes de difusió, obstrucció, retenció de gas, i formació de camins preferencials.
- iii. El control i optimització del gruix de la pel·lícula és senzill.
- iv. Presenten una alta capacitat per a tolerar càrregues orgàniques

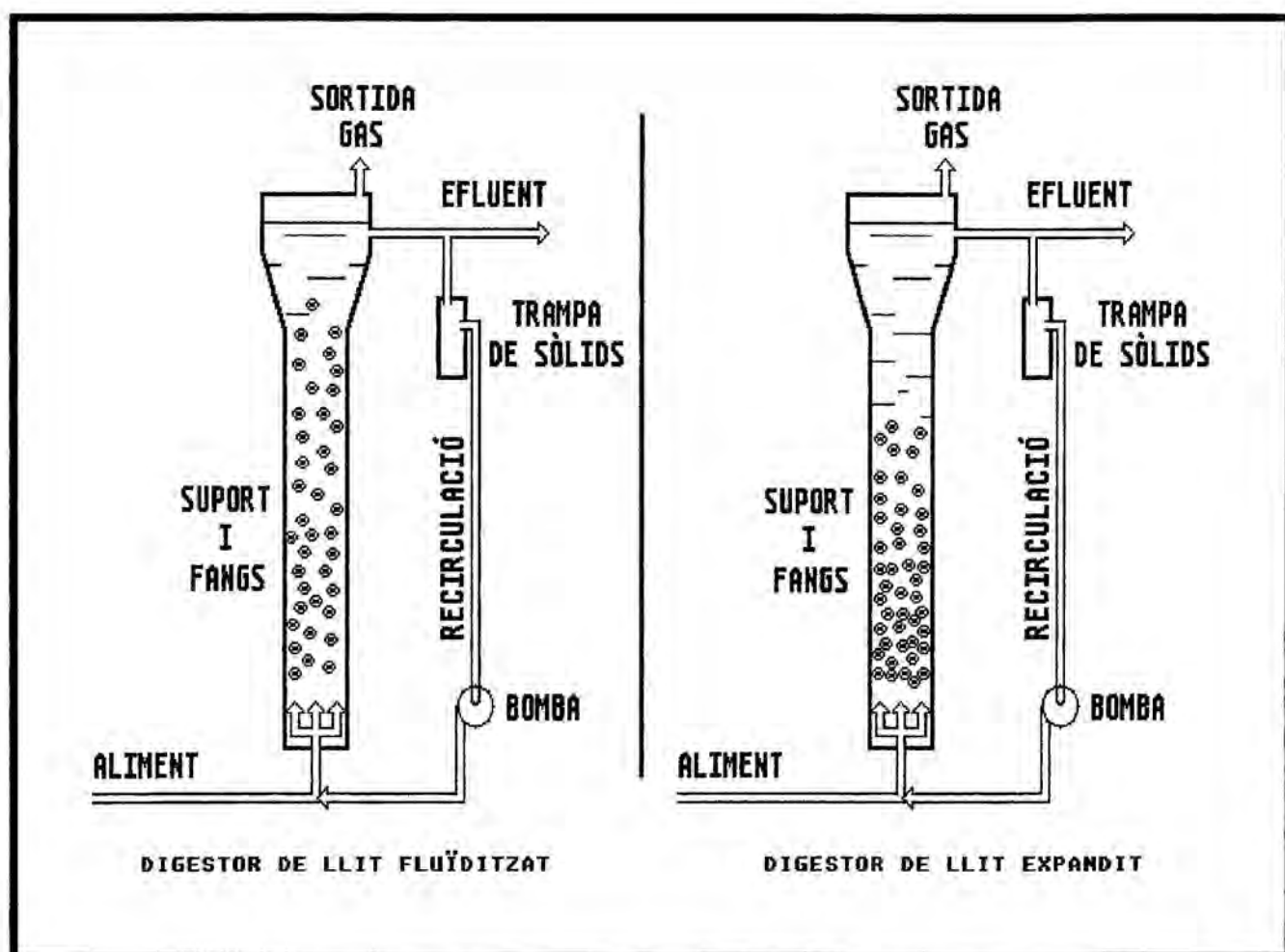


Figura 2.8. Esquema dels digestors de llit fluïditzat i expandit.

excepcionalment elevades.

- v. Presenten una estabilitat molt bona en tornar a posar en marxa el digestor, després d'un període sense alimentar.
- vi. Permeten aconseguir un funcionament estable a temperatures inferiors als 25 °C, emprant velocitats de càrrega relativament elevades.
- vii. Les àrees superficials emprades en aquests digestors són de l'ordre de 300 m²/m³, el que (junt al segon punt comentat) permet emprar digestors de volum reduït.

Però, també presenten els següents desavantatges (B. Frostell, 1982^a; H. Sahm, 1984):

- i. Requereixen un temps inicial de posta en marxa relativament llarg per a poder emprar càrregues orgàniques elevades (20 kg DQO/(m³-dia)).
- ii. L'ús de suports pesants, com la sorra, dificulta l'obtenció de grans quantitats de biomassa adherida.
- iii. El flux de l'aliment és de difícil regulació per tal que sigui homogeni l'interior del digestor
- iv. Els digestors a escala industrial presenten complexos problemes hidràulics per a assegurar una distribució uniforme del flux en l'interior del digestor i per a evitar l'acanalat del llit.

M. S. Switzenbaum (1983^a) ha arribat a la conclusió de que els digestors de llit expandit o fluïditzat són un disseny més eficient per a les reaccions de fermentació anaeròbica que no pas els digestors de FA. La digestió en llits fluïditzats s'ha mostrat força eficaç en l'eliminació de DQO, proporcionant elevades velocitats de producció de CH₄. A més, com virtualment tota la biomassa del llit roman retinguda en forma de biopel·lícules en creixement sobre les partícules, la possibilitat d'arrossegar la biomassa a elevades càrregues orgàniques o hidràuliques es redueix força (S. J. Chen et al., 1985^a). També s'ha indicat que la distribució de biomassa i el

gruix de la pel·lícula per a unes condicions d'operació donades són força uniformes, alhora que es mantenen unes condicions de barreja perfecta mercès a l'elevada raó de recirculació i a l'efecte de sortida de les bombolles de biogàs (S. J. Chen et al., 1985^b). W. K. Shieh et al. (1985) han modelitzat les equacions cinètiques del procés anaeròbic en llit fluïditzat.

Emprant aquests digestors s'han descrit altes eficàcies i un bon funcionament a TRH d'1 h, a 37 °C, alimentant, a pH 6.9 - 7.2, una barreja d'AGV de 1220 - 4157 mg/l, sulfur (120 mg/l), i amoni (200 mg/l), i emprant com a material de suport sorra de 0.1 - 0.3 mm (J. J. Heijnen, 1983).

Dels materials anteriorment mencionats per a constituir el llit d'aquests digestors, el carbó actiu granular és el que proporciona la millor superfície per a l'adhesió microbiana, donades les seves propietats: baixa densitat, gran superfície específica, elevada resistència a les condicions abrasives que es presenten en un digestor, i que es comercialitza en força diàmetres de partícula diferents. A més, les seves propietats d'adsorció li confereixen una capacitat de tamponament contra els xocs de càrrega de compostos inhibidors. En emprar carbó actiu, pot controlar-se la toxicitat del digestor substituint parcialment el carbó actiu granular del digestor per carbó actiu nou (M. T. Suidan et al., 1988).

Com la immobilització practicada habitualment (la natural) depèn de l'atzar, resulta força interessant l'aplicació de tècniques d'immobilització artificial per atrapat en gel, encadenat creuat (cross linking), o adsorció covalent. El problema d'aquestes tècniques rau en que són prohibitives (J. J. Heijnen et al., 1985).

2.2.4.7. Digestor de llit mòbil.

Els digestors de pel·lícula fixa per al tractament anaeròbic de residus són cada dia més populars, de manera que sovint es desenvolupen nous dissenys, com és el cas del digestor de llit mòbil.

En aquest digestor els microorganismes també es fixen en un medi inert que es mou a través del digestor. Aquest medi de suport pot

estar total o parcialment submergit, i la velocitat a la que es mou permet controlar, d'alguna manera, el gruix de la biopel·lícula. L'excés de fangs s'elimina en l'efluent tractat.

Un exemple de digestor de llit mòbil és el digestor de discs rotatoris (DDR), l'esquema del qual pot veure's en la Figura 2.9. En aquest digestor, la pel·lícula s'adhereix a uns discs que giren lentament en el si del líquid (R. L. Antonie, 1978; S. J. Tait i A. A. Friedman, 1980).

S. J. Tait i A. A. Friedman (1980) han posat de manifest l'estabilitat operacional del digestor DDR, del qual n'exposen els següents avantatges:

- i. Proporciona un volum molt elevat per a la circulació de l'aliment.

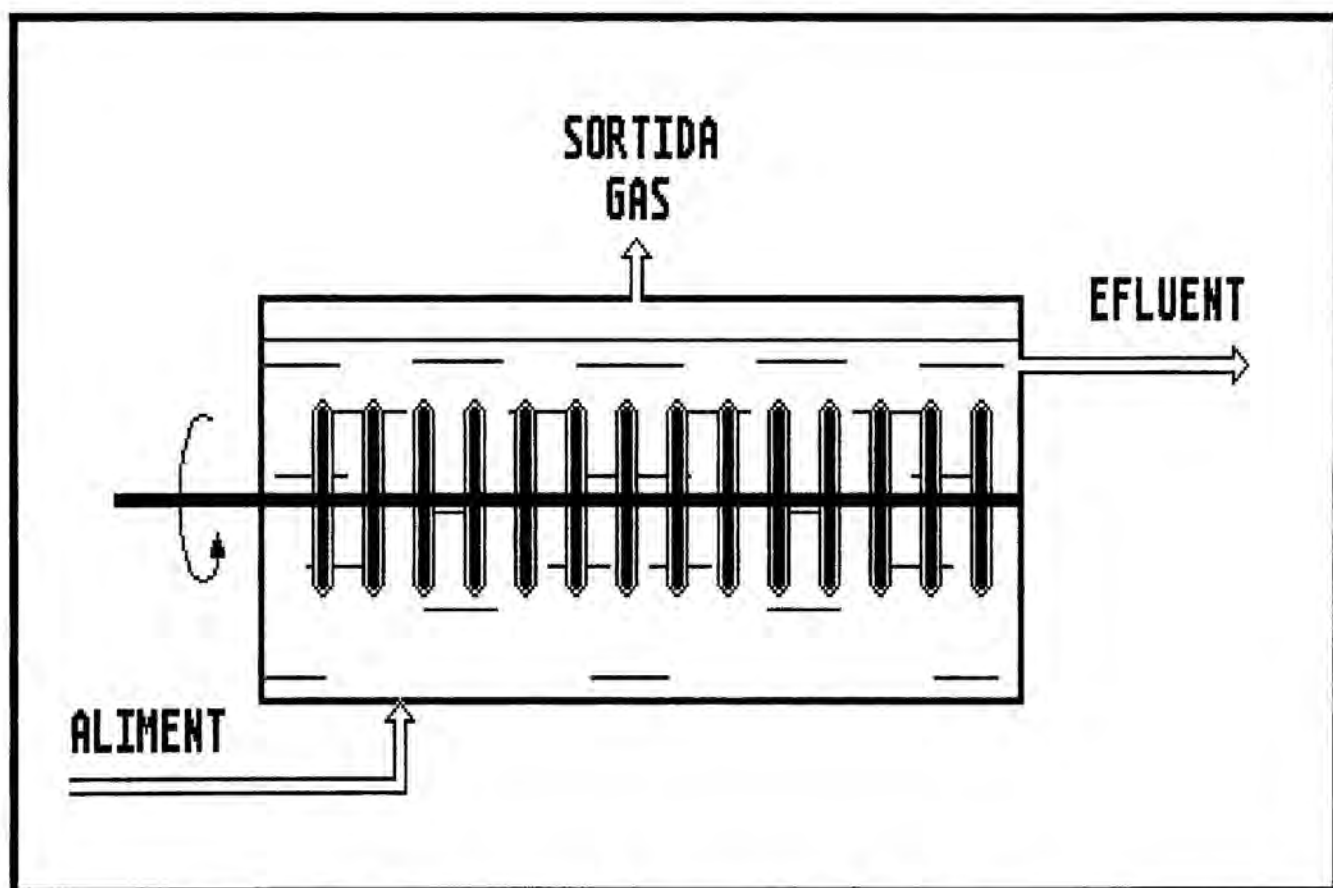


Figura 2.9. Esquema d'un digestor de llit mòbil.

- ii. Fruit de l'anterior punt, no presenta problemes de col·lapse.
- iii. Proporciona una àrea de contacte biopel·lícula-aliment força elevada.

Segons aquest mateix treball (S. J. Tait i A. A. Friedman, 1980), el principal desavantatge que presenta és l'elevada inversió necessària per a la seva construcció.

Aquests digestors DDR també s'han combinat amb altres tipus de digestors. Així per exemple, A. Bachmann et al. (1982) el combinen amb deflectors (els digestors amb deflectors es tracten posteriorment a la secció 2.2.4.11), resultant-ne un digester híbrid d'ambdós.

2.2.4.8. Digestor de llit recirculat.

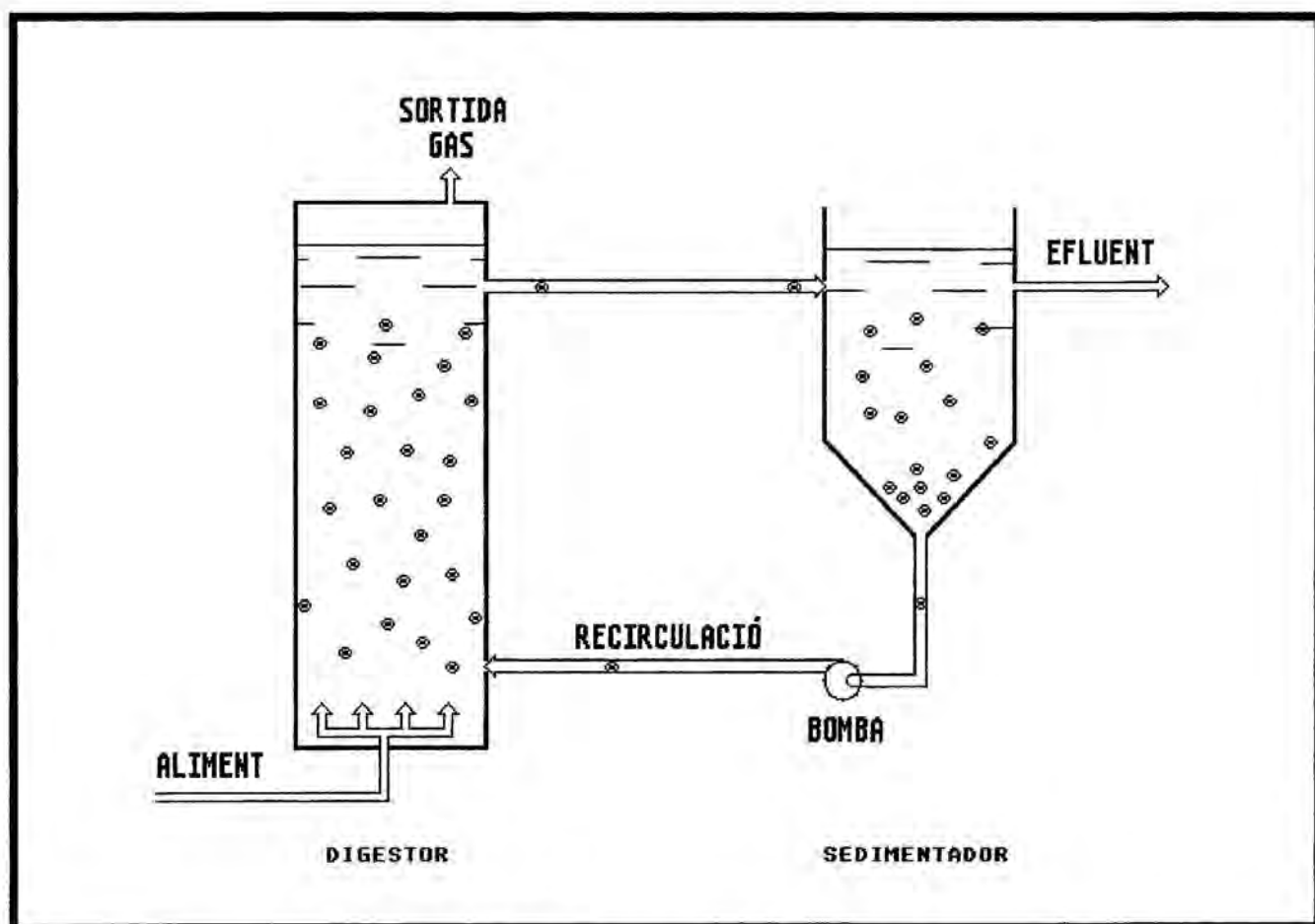


Figura 2.10. Esquema d'un digestor de llit recirculat.

El digestor de llit recirculat és bàsicament idèntic al de flòculs recirculats, menys en l'existència d'un medi inert per a adherir els microorganismes, que en aquest cas s'afegeix expressament. Els materials que s'empren per a la fixació dels bacteris en aquests digestors, normalment, són: sorra, antracita, i partícules de ferro.

Quan les partícules inerts de l'aliment actuen com a material de suport per a l'adhesió bacteriana en un digestor de flòculs recirculats, aquest es converteix en un digestor de llit recirculat.

Aquest digestor (veure Figura 2.10) fou introduït per L. Martensson i B. Frostell (1983) i en ell, els inerts es mantenen en suspensió mitjançant un mecanisme d'agitació mecànica o de bombolleig del gas de sortida. Una fracció important de la biomassa està present en forma de fòculs en suspensió que formen un llit. Un separador de fases (per exemple un tanc de sedimentació) permet separar la biomassa present en el líquid efluent i recircular aquest llit de flòculs al digestor. En aquest sedimentador pot purgar-se també l'excés de fangs. La separació entre el sòlid i el líquid és el punt clau d'aquest tipus de digestors, i no és fàcil de dur a terme, ja que les partícules a separar porten gas ocluit i no sedimenten massa bé.

2.2.4.9. Digestor UASB (Upflow Anaerobic Sludge Blanket).

El primer digestor UASB del que es té notícia és l'anomenat tanc biolític (E. E. A. Winslow i E. B. Phelps, 1911), que en una versió més evolucionada es va emprar a Sud-Àfrica per a tractar midó de blat de moro residual (J. Hemens et al., 1962). Posteriorment, apareix el digestor "Upflow Sludge Blanket" o "Claridigester" (G. G. Cillie et al., 1969). Però de fet, no es treballa amb els actuals digestors UASB (amb separador gas-sòlids incorporat), fins a la dècada dels 70, quan es comercialitzen per al tractament d'aigües residuals industrials, a Holanda (G. Lettinga et al., 1981).

En un digestor de llit cal fixar els bacteris a un material de suport, en el qual el desenvolupament de la biopel·lícula depèn de l'atzar; és a dir, de l'adhesió més o menys accidental dels bacteris

al suport. Un digestor UASB (veure Figura 2.11) es caracteritza per la inexistència de suport, fix o mòbil, per a l'adhesió de biomassa. En aquest digestor, és bàsica l'obtenció espontània de grànuls d'elevada capacitat de sedimentació per tal de formar un llit de fangs dens en la part inferior del digestor (G. Lettinga, 1981). Aquests grànuls es fixen i s'agreguen sobre suports mòbils d'escassa granulometria, que són subministrats pel propi residu. L'objectiu dels grànuls és crear una superfície òptima de contacte entre el substrat i els bacteris. Ara bé, obtenir aquests grànuls no és pas fàcil, i mantenir-los en suspensió requereix una recirculació important de l'efluent (G. Lettinga et al., 1983; L. W. Hulshoff-Pol et al., 1983).

De fet, és un digestor de llit fluïditzat sense suport inert, en el que els propis fangs formen grànuls en suspensió dins del digestor convertint-se en el material d'auto-suport. En els digestors de llit fluïditzat, normalment cal una elevada raó de recirculació. En el digestor UASB, el llit de fangs sempre està expandit per acció de les bombolles de gas produïdes i del flux d'alimentació, de manera que no cal expansionar el llit mitjançant una recirculació externa. D'altra banda, en els digestors UASB, una raó de recirculació elevada pot provocar una davallada en la velocitat d'utilització de substrat, donat que es produïrien nivells de substrat relativament baixos al llarg del digestor. Així, la recirculació es manté en un valor mínim per tal d'aprofitar la capacitat de sedimentació dels fangs (G. Lettinga et al., 1979; G. Lettinga et al., 1984). L'expansió del llit depèn del tipus de fangs existent en el digestor i de la velocitat de càrrega aplicada (G. Lettinga et al., 1983; M. Pichon, 1984).

Així com els digestors de FA poden col·lapsar-se fàcilment per acanalat del filtre, els digestors UASB només tenen problemes d'acanalat en determinades condicions. Aquest problema pot aparèixer en tractar un aliment fred i/o diluït, ja que en aquest cas la producció de gas pot ésser massa baixa com per a obtenir una adequada barreja. També pot manifestar-se quan el digestor incorpora un sistema de distribució d'aliment deficient, en especial si té pocs punts d'entrada. Per això, a l'igual dels digestors de llit fluïditzat, sovint empren sofisticats sistemes de distribució d'aliment que garanteixen el contacte uniforme entre l'aliment i la massa bacteriana. El risc d'acanalat també augmenta en disminuir

l'alçada del llit de fangs, i quan aquests fangs tenen una capacitat de sedimentació excessiva (G. Lettinga et al., 1984).

Conceptualment, el digestor UASB és similar al digestor de llit de flòculs recirculats, però en el UASB els responsables de la fluïdització dels flòculs i de l'agitació del digestor, són el bombolleig del biogàs i la velocitat de flux ascendent de l'aliment (G. Lettinga et al., 1979; J. J. Heijnen i K. Van't Riet, 1984).

Els flòculs formats en un digestor UASB tenen un diàmetre de 0.5 - 5 mm, i adopten l'estructura de biopel·lícula. Per la seva capacitat de sedimentació ($12 \cdot 10^{-3}$ m/s) i la manca d'agitació mecànica proporcionen uns perfils de concentració de fangs amb variacions considerables dins del digestor (G. Lettinga i J. N. Vinken, 1981; H. Sahm, 1984).

Per a obtenir fangs d'idònies propietats de sedimentació és molt important el primer procés de posta en marxa. Caldrà començar a una càrrega orgànica força baixa (i no augmentar-la fins que s'eliminin tots els AGV), amb els micronutrients necessaris i suficients (per al seu creixement i per a la formació de lligams), i evitant la presència d'inhibidors. Acabada la posta en marxa cal una granulació en la que, després d'un cert període de temps, l'inòcul original canvia d'aspecte, passant d'ésser un polsim gelatinós a ésser un conjunt de partícules discretes més pesants i amb unes propietats de sedimentació molt superiors a les de la forma inicial. En ambdós passos, la natura de l'efluent és força important. L'augment i selecció de la població bacteriana dins del digestor es realitza per floculació i coagulació dels fangs amb bones característiques de sedimentació, ja que els bacteris de poca o nulla capacitat de sedimentació són arrossegats contínuament. En aquesta posta en marxa, el Ca^{2+} té un efecte positiu sobre la capacitat floculadora dels fangs anaeròbics (L. W. Hulshoff-Pol et al., 1983; G. Lettinga et al., 1984; H. Sahm, 1984).

Com la granulació bacteriana està governada principalment pel creixement bacterià, els factors que afecten al procés de granulació en un digestor UASB són condicions de tipus mediambiental, com ara (L. W. Hulshoff-Pol et al., 1983):

- i. Disponibilitat de nutrients essencials per tal que les condicions de creixement siguin les òptimes. Si no hi ha prou nutrients o vitamines, caldrà afegir-los.
- ii. Temperatura. L'activitat específica dels metanògens està estretament lligada a la temperatura.
- iii. pH. Haurà d'estar en el rang òptim (6.5 - 7.8).
- iv. Tipus de residu. Especialment caldrà tenir en compte: composició, biodegradabilitat, presència de partícules sòlides fines i no biodegradables, composició iònica (la concentració de cations mono- i di-valents, sobretot), i presència de compostos inhibidors.

Un altre factor que afecta la granulació és el tipus de llit, especialment (L. W. Hulshoff-Pol et al., 1983):

- i. L'activitat específica.
- ii. Les característiques de sedimentació.
- iii. La natura de la fracció inert.

Finalment, el tercer factor que afecta la granulació, són les condicions de procés aplicades en la posta en marxa, com (L. W. Hulshoff-Pol et al., 1983):

- i. Procediment seguit per a augmentar la velocitat de càrrega; és a dir, l'extensió de la sobrecàrrega aplicada i l'arrossegament de sòlids suspesos permès. Val a dir que en la posta en marxa caldrà evitar períodes llargs de sobrecàrrega hidràulica, que arrossegarien sòlids, i de subcàrrega orgànica, que desenvoluparien uns fangs voluminosos i poc sedimentables.
- ii. La quantitat de fangs emprada en el llit.

E. Brummeler et al. (1985) han trobat que quan els fangs d'un digestor UASB es cultiven en un pH de 6, amb aliment que contingui àcids, els grànuls estan constituïts bàsicament per metanògens

acetoclàstics semblants als *Methanothrix soehngenii*, que creixen tant en forma de barra com de filaments.

L. W. Hulshoff-Pol et al. (1984) arriben a la conclusió de que emprant un substrat format per un 95 % de sucrosa i un 5 % d'AGV (una barreja acetat/propionat) s'aconsegueix una notable millora en el procés de granulació, en especial si es compara amb una alimentació només a base d'AGV. Això redueix el temps necessari per a la formació dels grànuls, i augmenta la mida i estabilitat d'aquests, conferint-los unes excel·lents propietats de sedimentació. A més, la quantitat de fangs granulars retinguda és molt més elevada.

El líquid, s'alimenta al digestor en corrent ascendent i flueix vers un separador gas-fangs-líquid que, bàsicament, té tres missions (G. Lettinga et al., 1984; H. Sahm, 1984):

- i. Separar el biogàs, el líquid, i els fangs sobrenedants, i separar els flòculs dispersos en el líquid per sedimentació, floculació, i/o atrapat en el llit de fangs.
- ii. Permetre als fangs separats esllavissar-se, com a grans agregats, cap el fons del digestor que, donada l'elevada concentració de fangs, és la zona de digestió pròpiament (en aquesta zona es degrada el 80 - 90 % del substrat).
- iii. Formar una zona clarificada i sense turbulències entre el gas i els fangs, on la biomassa activa ha de sedimentar. Aquesta zona restringeix l'expansió excessiva del llit de fangs.

Si el pH del digestor es manté per damunt de 6.0 i la càrrega aplicada és inferior a la màxima velocitat específica d'eliminació de DQO, el digestor UASB resisteix força bé els xocs de càrrega tant hidràulica com orgànica, les fluctuacions de temperatura, i els baixos valors de pH en l'aliment (H. Sahm, 1984).

A partir de l'equació cinètica de Monod, J. Dolfig (1985) dedueix que la resistència a la transferència de massa en els flòculs, depèn de:

- i. La concentració de substrat en el digestor.

- ii. El valor de la K_m dels bacteris pel substrat en qüestió.
- iii. El gruix de la biopel·lícula.
- iv. La màxima activitat específica de la biopel·lícula. Aquest factor, a més, determina el flux i influencia el gradient de concentració en la biopel·lícula.

Tot i això, J. Dolfig (1985) troba que la resistència a la transferència de massa només és important, en el cas de baixes concentracions de substrat, en els grànuls (biopel·lícula) d'elevada activitat metanogènica i de gran diàmetre.

Segons H. C. Dubourguier et al. (1985), la glucosa i el lactat són el substrat que empren els acidògens en un digestor UASB. Dels microorganismes reductors de sulfat, els que empren lactat són majoritaris, però també n'hi ha que empren etanol, propionat, i butirat. Els microorganismes sintròfics (nutritivament independents) empren etanol, propionat, i butirat; mentre que els metanògens empren acetat o bé H_2/CO_2 .

I. W. Koster et al. (1986) han estudiat l'efecte de l'exposició de la biomassa formada en un digestor UASB al S^{2-} , a 30 °C. L'estudi evidencia que l'efecte del S^{2-} sobre la formació de CH_4 a partir d'acetat, està relacionat amb la concentració d' H_2S lliure en el rang 6.4 - 7.2 de pH, però que aquesta relació no es manté en el rang 7.8 - 8.0. Concentracions de 250 i 90 mg S^{2-}/l d' H_2S lliure condueixen a una inhibició del 50 % a pH de 6.4 - 7.2 i 7.8 - 8.0, respectivament. La gran tolerància a la toxicitat per S^{2-} dels flòculs d'un digestor UASB, l'atribueixen els autors a l'existència d'un gradient de pH en l'interior dels grànuls, el que condueix a un pH més elevat a l'interior dels flòculs.

El món industrial està mostrant un creixent interès pels digestors UASB, donats els avantatges significatius que presenten, a saber (L. W. Hulshoff-Pol et al., 1983; G. Lettinga et al., 1984; H. Sahm, 1984; I. W. Koster, 1986; PAQUES B. V., 1987):

- i. Permeten aplicar elevades velocitats de càrrega orgànica (superiors als 10 kg DQO/(m³-dia)), amb elevada eficàcia i

emprant digestors de volum relativament petit.

- ii. L'operació del digestor és força estable donat que les característiques de sedimentació dels grànuls permeten una concentració elevada d'aquests en el digestor.
- iii. El temps de posta en marxa és curt, ja que es pot disposar de grànuls d'altres digestors.
- iv. El balanç econòmic és favorable si s'aprofita el biogàs.
- v. Els costos de manteniment i operació són baixos.
- vi. La construcció resulta força compacta, donat el petit volum de digestor necessari.

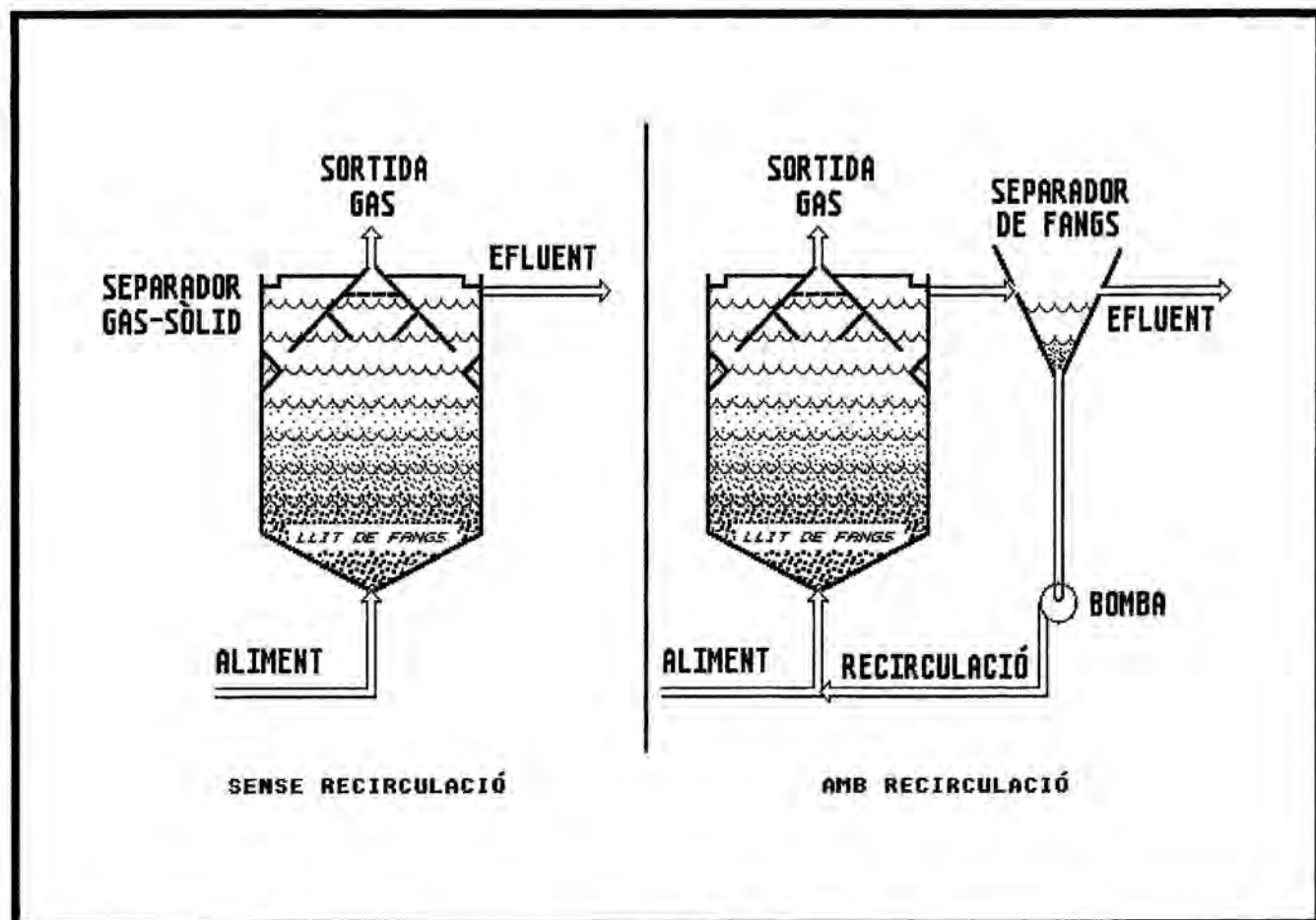


Figura 2.11. Esquema de dos digestors UASB.

Els problemes que presenta aquesta tecnologia, bàsicament són (A. Bachmann et al., 1982; R. R. Van der Meer i R. De Vletter, 1982; G. Lettinga et al., 1983; L. W. Hulshoff-Pol et al., 1983; J. Rieradevall, 1984; PAQUES B. V. 1987):

- i. El perill de trencar les unions bacteri-flòcul amb el conseqüent desprendiment de grànuls i aturada del procés, per una recirculació excessiva.
- ii. El perill d'arrossegar els microorganismes a TRH molt curts per l'expansió del llit de fangs. Cal observar però, que al llarg del temps milloren les característiques de sedimentació dels fangs i l'arrossegament és cada vegada menor. Tot i això, pot instal·lar-se un sedimentador/separador en el corrent efluent per tal de recircular la biomassa que arrossega aquest corrent (veure Figura 2.11).
- iii. En determinats casos, com s'ha comentat, pot haver-hi formació de camins preferencials.
- iv. Si l'aliment a tractar conté partícules en suspensió, aquestes poden interferir en la formació dels flòculs.

Pels seus avantatges i els mínims desavantatges, el digestor UASB (el més emprat actualment) és, segons molts autors, un bon digestor per a reduir la DQO dels residus (G. Lettinga et al., 1983; D. R. Christensen et al., 1984; PAQUES B. V., 1987).

L'aplicació de microorganismes de rumen a digestors metanogènics d'alta velocitat com l'UASB, millora la conversió de la cel·lulosa pura en biogàs (H. J. Gijzen et al., 1988).

Si la digestió comença a valors moderats de velocitat de càrrega orgànica ($1 \text{ kg DQO}/(\text{m}^3 \cdot \text{dia})$), TRH (35 h), i temperatura (30°C), el digestor UASB pot mantenir satisfactòriament càrregues orgàniques de fins a $3.5 \text{ kg DQO}/(\text{m}^3 \cdot \text{dia})$, a TRH de 8 h, i a temperatures d'uns 20°C . Aquest és el cas que descriuen S. Sayed et al. (1984) emprant com a substrat residu d'escorxador amb un 50 % de DQO suspesa insoluble.

En digestors UASB, J. L. Kooijmans et al. (1985) han descrit TRH tant baixos com 4 h, emprant residus domèstics, i obtenint resultats excel·lents. En aquest treball l'eliminació de gèrmens patògens és només del 50 %, valor idèntic a l'aconseguit amb altres processos anaeròbics. En tractar efluent àcid de la indústria petroquímica a 35 °C, L. H. Nel et al. (1984) han descrit una reducció del 83 % en la DQO inicial, operant a 1.8 dies de TRH i a una velocitat de càrrega de 7.26 kg DQO/(m³·dia).

En un digestor UASB, I. W. Koster (1986) ha tractat el producte de liqüefacció/acidogènesi de deixalles de tomaquet, aconseguint la producció de CH₄ en el rang 3.2 - 4.2 de pH, sense neutralitzar l'aliment. Les velocitats de càrrega que empra són tan elevades com 22 kg DQO/(m³·dia), i obté una eficàcia del 90 % en el procés.

S. C. Eng et al. (1986) tracten lixiviat d'abocador diluït, per a determinar els efectes dels xocs de càrrega de sucrosa sobre un digestor UASB de laboratori. Un xoc de càrrega de 10 g/l de sucrosa provoca una acumulació de L-lactat de fins a 7 g/l, i l'acidesa resultant fa baixar el valor del pH de l'efluent des de 7.2 a 4.7, inhibint-se la metanogènesi. El xoc de càrrega, també repercuteix en la composició del biogàs i, en les condicions més severes el biogàs conté fins a un 30 % en volum d'hidrogen.

Pel que fa a la temperatura, cal dir que emprant digestors UASB de laboratori s'ha aconseguit treballar fins i tot a 14 °C (I. W. Koster i G. Lettinga, 1985), en tractar aigües residuals de fècula de patata a una velocitat de càrrega orgànica de 3 kg DQO/(m³·dia) que correspon a 0.12 kg DQO/(kg SVS·dia).

2.2.4.10. Digestor UASBF.

El modern digestor d'alta velocitat UASBF és un híbrid entre l'UASB i el de FA (veure Figura 2.12). Aquest digestor combina la formació de grànuls en el fons del digestor (uns 2/3 del seu volum), amb l'adhesió dels microorganismes a un material de suport (submergit al terç superior del digestor). D'aquesta manera pot treballar-se a TRH baixos mantenint un alt grau de depuració, ja que els flòculs que tendeixen a sortir amb l'efluent s'adhereixen al material de suport

que forma el filtre.

El digestor UASBF és més econòmic que el digestor de FA, ja que té menys material de suport i el que hi ha no s'ha d'aguantar, sinó que sura. A més, evita millor l'acanalat i col·lapse típics dels digestors de FA.

Molts autors han demostrat que, en digestors UASBF, l'eliminació de DQO i la producció de CH_4 són força elevades, mercès a la capacitat de retenció de biomassa del terç superior del digestor. Els resultats són força bons, fins i tot, a velocitats de flux ascendent de 4 m/h (S. R. Guiot i L. Van den Berg, 1984; R. Fieberg i H. Dellweg, 1985).

Normalment, el filtre està constituït per un material plàstic d'elevada superfície específica. Així per exemple, S. R. Guiot i L. Van den Berg (1985) empren anells plàstics de $235 \text{ m}^2/\text{m}^3$.

Obviament, el digestor UASBF, conjumina els avantatges de l'UASB i del FA, però el filtre confereix dos avantatges addicionals (S. R. Guiot i L. Van den Berg, 1985):

- i. L'espai ocupat pel filtre no és pas un espai inútil, sinó que és un espai colonitzat per la biomassa activa, i per tant té un paper biològic important en l'eliminació de la DQO. A més, cal tenir en compte la seva capacitat per a separar físicament als sòlids.
- ii. La capacitat de surar que tenen els plàstics, els converteix en un mètode barat per a millorar l'acumulació de biomassa.

Considerant els avantatges i desavantatges del filtre, el digestor UASBF resulta força interessant per al tractament de residus amb poca càrrega orgànica, ja que evita l'arrossegament de fangs. Tot i això, el filtre no augmenta el potencial de càrrega del digestor, donat que pot col·lapsar-se o formar camins preferencials (G. Lettinga et al., 1983).

Hi ha autors que desaconsellen recircular l'efluent en aquests digestors UASBF, per les següents raons (G. Lettinga et al., 1984):

- i. Disminueix la concentració de substrat en el digestor, i conseqüentment la velocitat específica d'utilització de substrat.
- ii. Una fluïdització excessiva del llit de fangs granular classifica els grànuls, que presumiblement són de diferent densitat, forma, i diàmetre de partícula.
- iii. Augmenta el consum energètic del procés en afegir una nova bomba.

Però altres autors han demostrat que la recirculació de l'efluent augmenta l'eliminació de DQO i millora les característiques de barreja del digestor, apropant-lo més al flux de barreja perfecta. Així, W. A. Joubert i T. J. Britz (1987) emprant un substrat a base d'AGV (9850 mg DQO/l i pH = 5.0), a 37 °C, i a la velocitat de

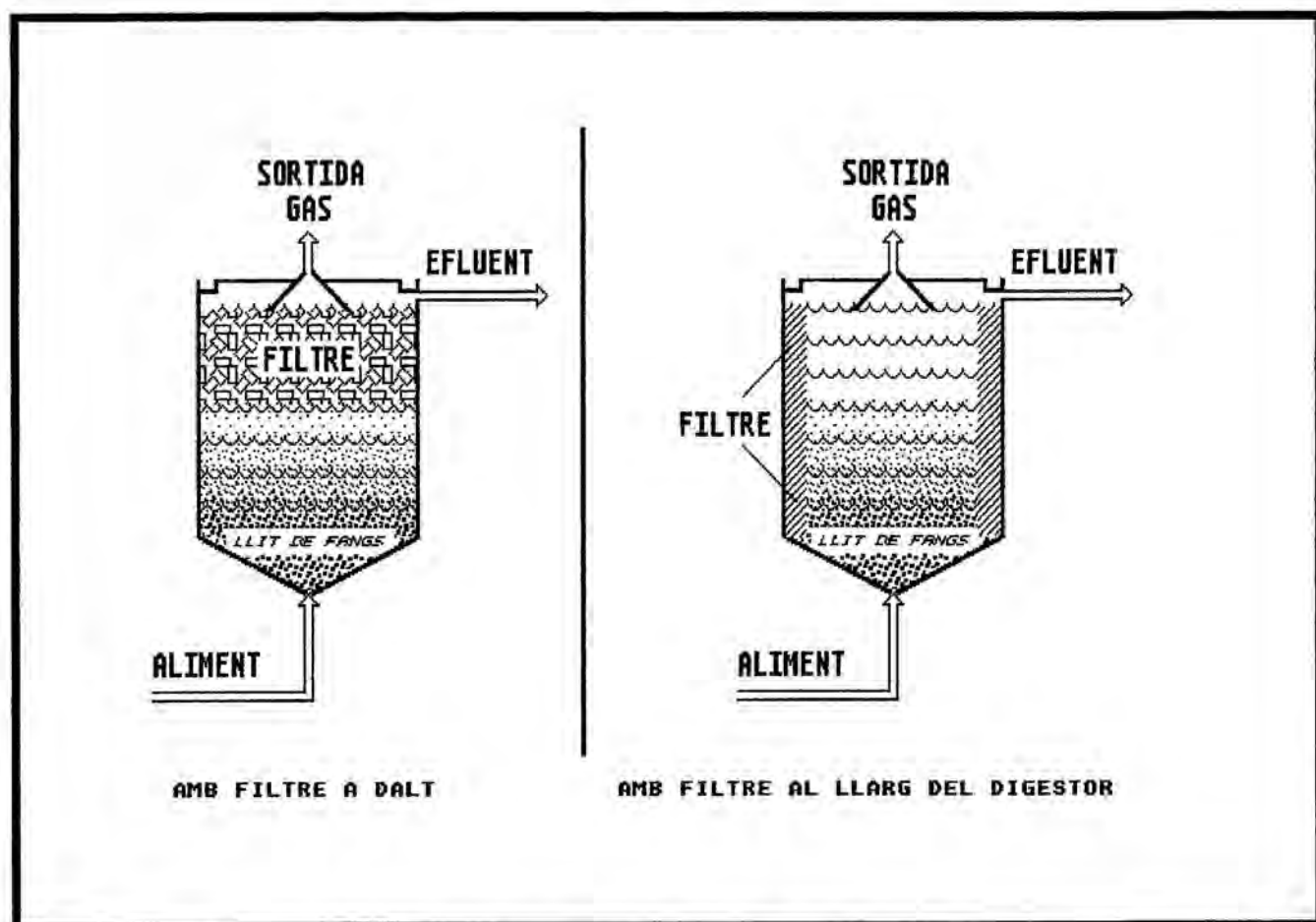


Figura 2.12. Esquema d'un digestor UASBF.

càrrega de 10.8 kg DQO/(m³·dia), troben que una raó de recirculació de 6.4:1 augmenta l'eliminació de DQO del 68.1 %, sense recirculació, al 90.2 %, amb recirculació. Amb la mateixa raó de recirculació, el digestor és capaç d'eliminar el 90 % de la DQO del substrat a càrregues de 15 kg DQO/(m³·dia). Cal tenir en compte que el digestor emprat en aquest estudi no és el que té el filtre en la part superior, sinó que en aquest cas el filtre s'ha situat en les parets del digestor (veure Figura 2.12).

Igualment, en proves hidràuliques efectuades en un digestor UASBF, amb filtre a base d'anells plàstics situats al terç superior del digestor, R. Samson i S. Guiot (1985) han demostrat que recirculant l'efluent, els perfils de mescla corresponen als d'un digestor de barreja perfecta. A més, el filtre manté força bé a la biomassa dins del digestor.

2.2.4.11. Digestor amb deflectors.

El digestor amb deflectors (veure Figura 2.13) consisteix essencialment en una sèrie de digestors UASB d'igual volum, formats per uns compartiments adjacents, dins de l'únic reactor visible exteriorment que té forma rectangular. Aquests compartiments estan delimitats per una sèrie de deflectors verticals que forcen l'aliment a seguir un flux alternativament ascendent i descendent en cadascun d'ells. La principal diferència respecte del digestor UASB rau en que els fangs no requereixen cap tipus de creixement granular, que sovint és difícil de dur a la pràctica. El disseny del digestor amb deflectors permet un gran volum de pas per a l'aliment, i per tant, s'eliminen gairebé del tot els problemes de col·lapse.

Els microorganismes de l'interior del digestor tendeixen a pujar i baixar dins de cada compartiment, però també es mouen horitzontalment a una velocitat molt baixa. Així, l'aliment entra en contacte amb una quantitat considerable de massa microbiana al seu pas pel digestor, i l'efluent queda exempt de sòlids biològics.

L'origen d'aquest digestor de disseny senzill cal buscar-lo en els Digestors Biològics de Discs Rotatoris o DBDR (P. Harremoës i I. E. Gönenc, 1983), quan es va trobar que no era necessària la rotació

dels discs per a obtenir un bon funcionament del digestor.

A. Bachmann et al. (1982) modelitzen aquest digestor i arriben a la conclusió de que ofereix una solució molt econòmica al tractament d'aigües residuals industrials no excessivament carregades. Així, posteriorment, afirmen que l'aliment més apropiat per aquest digestor és un aliment completament soluble, si bé també n'accepta d'altres amb bons resultats (A. Bachmann et al., 1985).

El digestor amb deflectors combina l'alta estabilitat dels digestors de FA amb els avantatges que comporta el fet de que la pròpia biomassa sigui el suport per a ella mateixa, com en el cas dels digestors UASB. A més, si bé el volum del digestor és reduït, l'aliment ha de recórrer una distància considerable dins del digestor, de manera que la seva estada en el digestor és força gran (A. Bachmann et al., 1982).

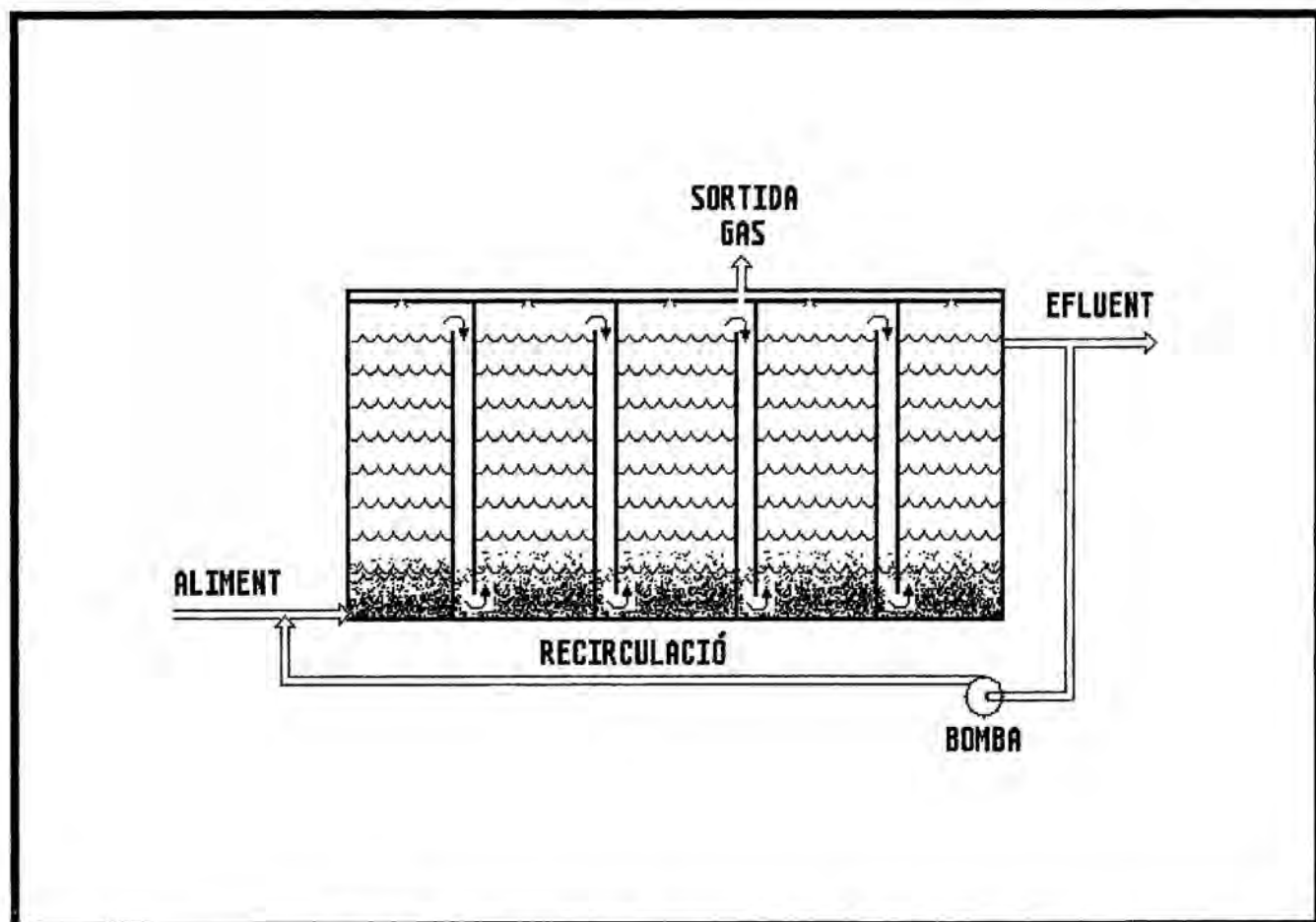


Figura 2.13. Esquema d'un digestor amb deflectors.

2.2.4.12. Formació i evolució de la biopel·lícula en digestors de segona generació. Materials emprats.

Dels digestors que treballen amb biopel·lícula, cal distingir els que operen amb creixement en suspensió de la biomassa dels que operen amb creixement de la biomassa adherida a un suport inert. Al primer grup corresponen els digestors de flòculs recirculats (K. Wulfert i P. Weiland, 1985), l'UASB (H. J. Gijzen et al., 1988), i el digestor amb deflectors (A. Bachmann et al., 1985). Al segon grup pertanyen els digestors de llit fix (J. C. Young i M. F. Dahab, 1983), llit expandit (M. S. Switzenbaum i W. J. Jewell, 1980), llit fluïditzat (W. K. Shieh, 1980), llit mòbil (P. Harremoës i I. E. Gönenc, 1983), i llit recirculat (L. Martensson i B. Frostell, 1983). El digestor UASBF (W. A. Joubert i T. J. Britz, 1987) té part en ambdós grups.

La formació i manteniment de la biopel·lícula és primordial per a obtenir una producció de CH_4 elevada. Hom pensa que la força impulsora que fa adherir els bacteris a les superfícies és l'adsorció de nutrients en aquestes superfícies. Quant més elevada sigui la densitat de microorganismes en el material de suport, més probable serà que es produeixin fenòmens de co-metabolisme, i de transferència d'hidrogen i de protons entre les espècies, estimulants així, el creixement d'aquests bacteris (J. H. Slater, 1978).

El desenvolupament d'una biopel·lícula no és un procés senzill, sinó que és el resultat d'una combinació complexa d'interaccions físiques, químiques, i biològiques. En la formació inicial d'aquesta biopel·lícula tenen lloc una sèrie de fenòmens seqüencials que condueixen finalment a una condició d'equilibri (J. D. Bryers i W. G. Characklis, 1982). Aquests fenòmens són els següents:

- i. Transport i adsorció de les molècules orgàniques a la superfície molla del suport formant una capa orgànica condicionant. Aquesta fase és virtualment espontània. La capa condicionant està formada principalment per glico-proteïnes, proteo-glucans, i els seus residus húmics.
- ii. Transport de cèl·lules microbianes a la capa condicionant.
- iii. Adhesió microbiana a la capa condicionant.

iv. Proliferació i metabolisme de la biopel·lícula.

v. Desadhesió de la pel·lícula microbiana.

L'equilibri dinàmic de la biopel·lícula s'aconsegueix quan l'etapa ii. i l'etapa v. tenen lloc simultàniament (J. J. Heijnen, 1983).

Bàsicament s'han proposat quatre vies per a retenir elevades concentracions de biomassa en els digestors d'alta velocitat (G. Lettinga et al., 1984; A. Bories, 1985; G. K. Anderson i J. A. Sanderson, 1985):

i. Afavorir la formació natural d'una pel·lícula bacteriana en forma de flòculs prou grans (1 - 5 mm) com per a ésser retinguts en el digestor aprofitant la seva capacitat de sedimentació. Aquest és el cas dels digestors UASB.

ii. L'ús de membranes semi-permeables que retenen selectivament la biomassa, alhora que permeten l'evacuació de l'efluent. Aquest és el cas dels digestors MARS (H. S. Jee et al., 1987).

iii. Aportar un material de suport al digestor per tal que els sòlids quedin atrapats en els seus intersticis, evitant la sortida d'aquests sòlids. Aquest és el cas dels digestors de FA.

iv. La immobilització bacteriana, per mecanismes d'adhesió, en superfícies inerts. Aquest és el cas dels digestors DSFF, de llit expandit, i de llit fluïditzat.

Els suports emprats per a la fixació de microorganismes varien segons la seva concepció: fixes o mòbils; segons la seva disposició: a l'atzar o orientats; i segons la seva natura. S'ha proposat molts materials diferents per als digestors qualificats com d'alta velocitat: minerals (J. C. Young i P. L. McCarty, 1969; L. R. Lovan i E. G. Foree, 1972; V. Raman i N. Chaklader, 1972; D. W. Taylor, 1972; W. D. Murray i L. Van den Berg, 1981^a; L. Van den Berg i K. J. Kennedy, 1981; M. Barry i E. Colleran, 1982; G. H. Copp i K. J. Kennedy, 1983) com grava, sorra, pedra calça, pedra de quarsita, rocs partits, trossos de maó, argila, argila de terrissaire;

materials sintètics per a fer el medi més lleuger i augmentar la porositat i la superfície específica (R. E. Smith et al., 1977), com clorur de polivinil, poliuretà, ...; materials d'origen orgànic (M. S. Switzenbaum, 1983^a), com el carbó actiu, essencialment per a llits expandits i fluïditzats; materials ligno-cellulòsics per a digestors de llit fix i de llit fluïditzat (R. A. Nordstedt i M. V. Thomas, 1985^b), com biomasses vegetals (fusta, ...), deixalles agroindustrials (residus industrials dels ceps de vinya, bagàs de canya sucrera, ...); etc.

Molts estudis (W. D. Murray i L. Van den Berg, 1981^a; L. Van den Berg i K. J. Kennedy, 1981) demostren que el material de suport afecta a la velocitat de formació de la pel·lícula i a l'òptim funcionament del digestor. Així per exemple, H. Heukelekian i E. S. Crosby (1953) afirmen que la rugositat de la superfície del material de suport afavoreix el desenvolupament inicial de la biopel·lícula, però que en canvi no és un factor important en la quantitat total de pel·lícula formada.

Els principals paràmetres a tenir en compte a l'hora de triar un material de suport per a la formació d'una biopel·lícula, són la porositat, la superfície específica, el pes, i el preu de cost. Però també caldrà tenir en compte el tipus i concentració de microorganismes (W. G. Characklis, 1981), la capacitat de bescanvi energètic i toxicitat que pugui presentar aquest suport (J. J. Heijnen, 1983), i les condicions del medi. D'aquestes darreres, és important el pH de la solució, ja que determina el grau de protonació dels grups ionogènics associats a la paret celular dels bacteris i del substrat si en té (J. E. Duddridge i A. M. Pritchard, 1983). Així, els canvis de pH poden provocar desorció o adsorció alternativa de cèl·lules (S. L. Daniels, 1972). També és important la presència de ions inorgànics, que poden influenciar la natura de la capa elèctrica formada en la interfase sòlid-líquid, la qual és funció de la valència i concentració en la solució electrolítica. Així, els ions multi-càrrega augmenten l'adhesió microbiana al vidre per disminució de les forces de repulsió (K. C. Marshall et al., 1971). Altres factors importants, són la temperatura, que influeix en la velocitat de les reaccions biològiques, i l'oxigen.

M. F. Dahab i J. C. Young (1982), en experiments a escala de laboratori, amb digestors de FA, treuen les següents conclusions:

- i. El tipus, forma, i diàmetre de partícula del suport són factors importants a considerar en el disseny del digestor.
- ii. Com a paràmetres de disseny, l'àrea superficial i la porositat no són tant importants com la mida i forma dels porus.
- iii. La característica més important del suport és la capacitat per a mantenir elevades concentracions de sòlids biològics en la seva matriu d'espais buits intersticials, pel mecanisme que sigui.
- iv. La retenció i distribució dels sòlids biològics no es veu substancialment afectada pel tipus, diàmetre de partícula, i forma del medi suport. Posteriorment, J. C. Young i M. F. Dahab (1983) troben que el tipus de suport és menys important que la forma d'aquest.
- v. L'eliminació majoritària de la DQO està associada a la biomassa suspesa atrapada, no fixada, en els buits intersticials del terç inferior del digestor. Posteriorment, corroboren aquest fet (J. C. Young i M. F. Dahab, 1983), i asseguren que aquest és el motiu pel que el tipus de material no és de capital importància. Per això, G. Lettinga et al. (1984) afirmen que en els processos de pel·lícula fixa, tant en corrent ascendent com descendent, el fet que el material de rebliment no estigui obturat és un factor de capital importància pel que fa a la retenció de fangs.
- vi. L'eliminació de DQO i la producció de CH_4 per unitat de massa sòlida biològica és substancialment menor en els nivells superiors del digestor, si es compara amb els inferiors.

S'ha comparat molts materials de suport. Així, V. Raman i N. Chaklader (1972) comparen el maó recuit, l'encenall de granit, i l'encenall de pedra. J. W. Hudson (1979), en tractar aigua residual del processat de crustacis en digestors de FA, compara la pedra granítica amb la closca sencera d'ostra. Els resultats d'aquest estudi mostren que, en condicions similars, la closca d'ostra és més efectiva que la pedra granítica, donat que la closca d'ostra augmenta

la capacitat de tamponament, i té una porositat i superfície específica més elevades. A. Wilkie et al. (1983) comparen fragments d'argila cuïta, coral, closca de musclo, i anells plàstics, trobant que la màxima conversió de la DQO en CH_4 es produeix molt abans en el cas de l'argila cuïta (20, 39, 50, i 40 dies, respectivament). L. Van den Berg i C. P. Lentz (1981) comparen argila cuïta, plàstic de PVC, i vidre, trobant també que el temps per a assolir el màxim rendiment és molt més curt en el cas de l'argila cuïta. T. J. Brumm i J. C. Nye (1982) tracten residu porcí diluït en un digestor de llit fix, en el que comparen anells de plàstic vinílic amb panotxa de blat de moro. Aquest estudi mostra que els anells plàstics són més efectius que la panotxa en l'eliminació de SV. Els materials plàstics també han estat provats amb èxit per a tractar aigua residual de la indústria lletera per B. E. Rittmann et al. (1982).

G. H. Fynn i T. N. Whitmore (1982) assenyalen que l'esponja de poliuretà és un bon suport per a augmentar la velocitat de producció de CH_4 en substrats de baixa concentració de sòlids suspesos. Altres estudis a escala de laboratori, també indiquen que els fragments de poliuretà són excel·lents matrius colonitzables per les comunitats microbianes productores de CH_4 , i apunten que aquest polímer té una densitat de colonització molt elevada per a substrats concentrats en sòlids suspesos (J. Poels et al., 1984^b). Si s'empren fragments cúbics menors de 2 x 2 x 2 cm, la difusió dels AGV cap a l'interior i del biogàs cap a l'exterior dels cubs, no serà l'etapa limitant de la velocitat del procés. Segons J. Poels et al. (1984^b), la velocitat de producció de gas, en un digestor que empra cubs de poliuretà, augmenta en un 60 % a TRH curts (7.5 dies) respecte de la d'un digestor idèntic sense suport. Ara bé, a TRH llargs (15 dies), la producció és gairebé la mateixa. P. Bossier et al. (1986) també han estudiat la influència de les mides dels fragments d'esponja de poliuretà i dels seus porus, sobre la producció de CH_4 a partir de residu porcí. Ho han fet en digestors tanc agitat que contenen esponja de poliuretà, en un 10 % del seu volum. El digestor amb l'esponja de menor diàmetre de porus proporciona més punts de colonització, densitats de biomassa més elevades, millor rendiment de biogàs, i més alta velocitat de producció de CH_4 . Les dimensions dels cubs de poliuretà semblen no tenir tanta importància com la mida del porus, ja que en el rang examinat pels autors (1 - 3.6 cm de costat), no hi ha hagut cap diferència. A més, sembla que la difusió dels AGV

en l'interior dels fragments no limita la velocitat del procés.

A. Wilkie i E. Colleran (1984) estudien la posta en marxa de quatre digestors de llit fix en corrent ascendent alimentats amb sobrenedant de purí de porc a igual velocitat de càrrega. Comparen diferents suports: petits anells plàstics de polipropilè, trossos de coral, closques de musclo, i fragments d'argila cuïta, tots ells disposats a l'atzar. El primer d'aquests té la porositat més gran (94 %) i el darrer la més baixa (69 %); però en canvi, la superfície específica més gran ($490 \text{ m}^2/\text{m}^3$) correspon al coral. La superfície específica dels altres materials és aproximadament un terç d'aquest valor. En començar a alimentar, el contingut de CH_4 en el biogàs per l'argila, coral, closca de musclo, i plàstic és, respectivament, del 81, 77, 67, i 77 %. Aquests percentatges augmenten ràpidament en els 8 primers dies d'alimentació, llevat del digestor que conté les closques de musclo, i a continuació es mantenen en el 85 - 87 %. S'obté un 70 % d'eliminació en la DQO, que és funció del substrat, als 20 dies per a l'argila, als 40 per al coral, als 50 per al plàstic, i als 53 per a la closca de musclo. L'eliminació d'AGV segueix un patró similar; de manera que la posta en marxa resulta més ràpida per a l'argila (menor superfície específica) i més lenta per a la closca de musclo. La màxima eliminació de DQO a la que s'arriba amb el temps és similar en els quatre digestors; si bé els valors màxims en l'eliminació de DQO, la producció de CH_4 , i el rendiment, tenen lloc en els digestors d'argila i plàstic.

Contràriament a les conclusions ja comentades de M. F. Dahab i J. C. Young (1982), en digestors de FA de flux ascendent; K. J. Kennedy i R. L. Droste (1985), i A. Wilkie i E. Colleran (1984), coincideixen amb L. Van den Berg i K. J. Kennedy (1981) en assenyalar que l'augment de la superfície específica del material de suport, accelera la posta en marxa dels digestors de llit fix en flux descendent, i llur funcionament és millor a un temps donat. Així, K. J. Kennedy i R. L. Droste (1985) troben que la posta en marxa d'aquests reactors, és més ràpida en suports de polièster i d'argila cuïta que no pas en suports d'argila crua, vidre, o PVC. L'opinió dels autors, coincidint amb la de G. H. Copp i K. J. Kennedy (1983), és que aquests darrers suports tenen una superfície massa pulida. S'indica, així, la importància de la rugositat en la superfície del suport per a la formació inicial de biopel·lícules.

Un altre factor, indicat per diferents autors, que contribueix a la millor posta en marxa dels suports d'argila respecte dels altres és la presència en aquest material de nutrients essencials i oligoelements, que poden estimular el creixement de les poblacions anaeròbiques (L. Van den Berg i K. J. Kennedy, 1981; A. Wilkie i E. Colleran, 1984).

K. Wulfert i P. Weiland (1985) han emprat dos digestors de pel·lícula fixa per a tractar efluent de destil·leria. Un digestor era farcit a l'atzar d'argila esponjada i l'altre de plàstic acanalat. El digestor farcit a l'atzar resulta ésser més eficaç i estable que l'acanalat. Els autors conclouen que la rugositat i la porositat del suport determinen la velocitat de colonització i el contingut total de biomassa en l'estat estacionari.

Tot i que s'han descrit eliminacions de DQO del 75 - 90 % i qualitats de biogàs de fins un 80 % en CH_4 , molts dels materials emprats com a suport presenten el problema de tenir una densitat molt alta i una porositat molt baixa. Per aquest motiu s'ha pensat en els materials ligno-cellulòsics, que són difícilment degradables en condicions anaeròbiques, que es presenten en les formes més diverses, i que, en canvi presenten una baixa densitat i un cost pràcticament nul. La complexa composició d'aquests materials proporciona una superfície de contacte substrat-bacteris molt rica en punts on poden intervenir els fenòmens d'adhesió i/o adsorció. R. A. Nordstedt i M. V. Thomas (1985^b) han examinat la idoneïtat dels trossos de fusta com a suport pels microorganismes adduint que la fusta té una superfície rugosa que promou el ràpid creixement dels microorganismes, que té una baixa densitat, i que és més barat que altres materials. Per a dur a terme aquest estudi, es compara el suport de fusta amb un suport plàstic. Els autors, que aconsellen encenalls de fusta per a aplicacions a gran escala, han observat una degradació insignificant del suport després d'un any de servei. Encara que la fusta es degradés, circumstància en la que es produiria CH_4 , el suport podria reemplaçar-se fàcilment. La baixa degradació d'aquest material ve donada principalment pel seu alt contingut en lignina, força inert a l'acció anaeròbica (R. L. Crawford, 1981). L'estudi mostra que la reducció en la DQO i la producció de gas són més elevades en el digestor amb suport de fusta que en el de suport plàstic. Ara bé, com que la porositat de la fusta és menor que la del plàstic; per a un

mateix volum de digestor, el volum de suport haurà d'ésser més gran en el cas de la fusta. Això fa que l'elecció d'un o altre medi hagi de tenir en compte el seu cost i el del volum addicional del digestor. Els autors troben diferència entre les concentracions d'AGV dels digestors, la qual cosa els fa preveure que el període necessari per a la posta en marxa del digestor serà menor en el cas d'emprar fusta com a suport.

A. Bories et al. (1985) també han comparat suports inerts com la sorra i el PVC, amb materials ligno-cel·lulòsics com la fusta i el cep de vinya. En aquest estudi s'alimenten subproductes de granges lleteres als digestors, i els resultats mostren que la matèria ligno-cel·lulòsica és un bon suport per a la fixació de bacteris, amb un potencial d'adhesió bacteriana superior al dels inerts generalment emprats com la sorra i PVC. La fixació ha estat millor sobre els materials ligno-cel·lulòsics, els quals per la seva composició, permeten l'ús d'adjuvants que millorin llur colonització. Atenent la tecnologia actual dels digestors, les matèries ligno-cel·lulòsiques permeten múltiples solucions derivades del seu poc pes, especialment en llits fluïditzats i expandits, i de la seva facilitat d'ancoratge, per a emprar com a suport fix.

R. A. Nordstedt i M. V. Thomas (1985^a) també han comparat, en digestors de llit fix, l'efecte d'un suport d'encenalls de pi amb el d'anells plàstics. En digerir purí de porc amb un 80 % en sèrum i cel·lulosa, els autors conclouen que els digestors amb suport de pi aconsegueixen velocitats de producció de gas comparables quan s'ha dut a terme un control del pH en la posta en marxa.

2.2.4.13. Comparació entre diferents digestors.

Per a comparar diferents digestors cal conèixer les seves característiques diferencials. Aquestes són (M. Henze i P. Harremoës, 1983):

Estructura de la biopel·lícula: Una biopel·lícula estructurada ofereix més resistència als tòxics i preveu l'arrossegament de la biomassa amb l'efluent. Hom creu que els digestors de llit fluïditzat i expandit, i possiblement els de llit mòbil,

promouen biopel·lícules d'estructura més o menys definida, mentre que la resta de digestors fomenten una estructura heterogènia. Per aquest motiu, els digestors de llit fix tenen una pèrdua important de biopel·lícula adherida. Tot i això, cal assenyalar, com ja s'ha comentat, que el suport influencia la pel·lícula formada. En els digestors que desenvolupen grànuls, sense material de suport, són molts els factors que influencien l'estructura de la biopel·lícula, com ara la velocitat del flux ascendent tant del líquid com del gas de sortida (L. W. Hulshoff-Pol et al., 1983; J. C. Young i M. F. Dahab, 1983).

Biomassa no adherida: La biomassa suspesa juga un paper molt important en digestors de llit fix, llit recirculat, flòculs recirculats, i UASB. Fins i tot en digestors de llit expandit pot adquirir certa importància. En els digestors de llit fluïditzat, l'elevada velocitat de flux dificulta l'existència de microorganismes no adherits.

Recirculació: Els digestors de llit expandit i fluïditzat operen a raons de recirculació molt elevades i costoses, mentre que els digestors de llit recirculat i de flòculs recirculats empenen raons de recirculació més moderades. Quan més concentrat sigui l'aliment, més gran haurà d'ésser el grau de recirculació per a mantenir les partícules en suspensió.

Mescla: Els digestors de llit recirculat i de flòculs recirculats necessiten una barreja addicional per a mantenir el llit i els flòculs en suspensió. En els digestors UASB, la mescla pot ésser convenient per a obtenir un bon contacte entre l'aliment i els microorganismes (G. Lettinga et al., 1983). Val a dir, que en els digestors UASB, una agitació mecànica massa intensa pot tenir efectes negatius, dispersant microestructures amb microorganismes, els quals abandonarien la seva relació simbiòtica. Aquest és el cas dels bacteris productors d'àcids propiònic i butíric i dels formadors de CH_4 que utilitzen hidrogen.

Altres característiques: En els digestors UASB el dispositiu de separació sòlid-líquid és força important. En altres digestors és important la quantitat d'inerts en el residu a digerir,

perquè influenciarà el TRS i la possible granulació dels microorganismes. També cal assenyalar que la *formació d'escuma* pot representar un problema seriós en molts digestors. Els digestors de llit fix i mòbil són els que tenen menys problemes en aquest sentit. La *formació de bombolles de gas* també pot provocar problemes, ja que en adherir-se a les partícules del llit o als flòculs poden fer-los pujar i sortir amb l'efluent. Igualment, les partícules de gas atrapades en un llit fix col·lapsen la zona que les envolta i quan surten acanalen el llit. També poden presentar-se problemes d'arrossegament de partícules per *sobrecàrrega hidràulica*, i d'alteració de les característiques de la pel·lícula per *sobrecàrrega orgànica*. Tots els digestors presenten problemes en la *posta en marxa*, però els que potser en tenen més són els de llit fluïditzat i expandit. El temps de posta en marxa d'un digestor anaeròbic pot reduir-se considerablement coneixent els efectes que puguin tenir el pH, la temperatura, els micronutrients, i l'estructura de la pel·lícula.

M. Henze i P. Harremoës (1983) fan un recull de dades bibliogràfiques sobre la concentració de biomassa, la quantitat de biomassa retinguda i en suspensió, el màxim flux vertical permès, l'energia de bombeig, etc. per a molts digestors.

G. Lettinga et al. (1983) comparen la degradació d'un residu, en dos digestors diferents: digestor de FA, d'elevada porositat en el suport, i digestor UASB. Ambdós digestors de 10.75 l. Després dels 10 primers dies d'aclimatació, per a qualsevol valor de càrrega orgànica i TRH (el mateix per a ambdós digestors), la reducció en la DQO sempre és menor en el cas del digestor de FA. Els autors indiquen que per al tractament de residus líquids d'alt contingut en sòlids suspesos, la presència d'un suport pot tenir efectes negatius; en especial si la biodegradabilitat d'aquests sòlids és baixa. Aquests sòlids poden acumular-se en la part inferior del filtre, amb la qual cosa poden obturar porus i crear camins preferencials. Aquest risc també existeix en el digestor UASB, però és considerablement menor.

R. H. Archer et al. (1983) empren sèrum de caseïna làctica ultrafiltrat, al que han afegit amoni i no han ajustat el pH, per a comparar tres digestors amb recirculació de l'efluent: de FA, UASB, i

de llit expandit. Els resultats mostren que els tres digestors són capaços de donar una bona estabilització al residu, eliminant més del 90 % de la DQO inicial tots ells. Ara bé, el digestor de llit fluïditzat és l'únic capaç d'oferir una bona producció energètica a baixos TRH; si bé, a TRH de 11 - 13 dies i a velocitats de càrrega de 3.8 - 4.3 kg DQO/(m³·dia), el digestor UASB proporciona resultats similars o, fins i tot, millors. El digestor de FA proporciona una bona estabilització del residu, però requereix un TRH massa llarg (40.5 dies) i, tot i així, el rendiment en CH₄ encara és lleugerament inferior al proporcionat per als altres dos digestors.

P. H. Liao i K. V. Lo (1985) comparen els digestors tanc agitat amb els digestors de llit fix, emprant com a substrat l'excrement líquid de vaqueria tamitzat. L'estudi indica que mentre que per als digestors tanc agitat, la màxima velocitat de producció de CH₄ és de 0.63 l CH₄/l_{d1g}, a un TRH de 6 dies; per als digestors de llit fix la màxima velocitat de producció de CH₄ és de 3.56 l CH₄/l_{d1g}, operant a 3 h de TRH. Aquests darrers digestors mantenen TRH de fins a 1 h (en aquest cas: 785 g SV/l_{d1g}). Aquests resultats fan pensar que el volum de digestor pot reduir-se força combinant l'ús de digestors de llit fix amb un pre-tractament de separació líquid-sòlid, en l'excrement de vaqueria.

S. Kunst i K. A. Mudrack (1985) també comparen el funcionament d'un digestor de llit fix amb el d'un tanc agitat per al tractament d'una solució de pectina en el rang de concentracions 942 - 8024 mg/l. Els resultats indiquen que el digestor de llit fix ofereix un entorn més favorable als bacteris metanogènics que no pas el tanc agitat. En el tanc agitat la biomassa està completament barrejada, i tots els grups de microorganismes contribueixen d'igual manera a la digestió, mentre que en el llit fix els microorganismes es cultiven per separat, formant microentorns amb condicions diferents.

M. Dohányos et al. (1985) comparen la producció i subseqüent utilització d'AGV (C2 - C6) en tres digestors anaeròbics continus: UASB, de llit fix en flux ascendent, i de llit fix en flux descendent. L'aliment emprat ha estat aigües residuals de la producció de pectina i llevat. La concentració d'AGV de cadena més curta augmenta exponencialment en augmentar la càrrega volumètrica

aplicada, fins a $15 \text{ kg DQO}/(\text{m}^3 \cdot \text{dia})$. A càrregues menors d'uns $4 \text{ kg DQO}/(\text{m}^3 \cdot \text{dia})$, només es detecten àcids acètic i propiònic. Les concentracions d'àcids butíric i valèric només són significatives a càrregues superiors, i l'àcid caproic a càrregues superiors als $8 \text{ kg DQO}/(\text{m}^3 \cdot \text{dia})$. La velocitat d'eliminació més elevada correspon a l'àcid butíric, mentre que la més baixa correspon al propiònic. La velocitat volumètrica de producció de biogàs (volum de gas per volum de digestor i unitat de temps) augmenta en fer-ho la velocitat de càrrega fins a $4.6 \text{ m}^3/(\text{m}^3 \cdot \text{dia})$. El digestor de llit fix en flux ascendent és, en general, menys sensible a la inhibició per AGV, a les baixes temperatures, i a les fluctuacions de càrrega que els altres digestors.

M. S. Switzenbaum i R. B. Eimstad (1987) comparen tres digestors diferents: de FA, UASB, i de llit fluïditzat. L'anàlisi del F_{420} indica que el digestor de llit fluïditzat presenta el nivell més alt de co-enzim; ara bé, el nivell de F_{420} no està lligat a l'eliminació de DQO ni a la producció de biogàs. Els autors observen que, tot i la diversitat de microorganismes presents en les biopel·lícules, són majoritaris els bacils. Aquestes pel·lícules, en general, són primes, denses, rugoses, amb freqüents acanalats i obturacions, i contenen importants quantitats de matèria inorgànica. Aquesta matèria inorgànica, a més, s'acumula en la pel·lícula de forma directament proporcional a la velocitat de càrrega.

2.2.5. Tipus de processos aplicats a la digestió anaeròbica.

Els processos bàsics per al tractament anaeròbic (veure Figura 2.14) són (M. Henze i P. Harremoës, 1983):

- i. Procés simple. Consta d'un únic digestor i presenta moltes formes diferents en funció de les operacions auxiliars emprades: sistema de recollida de biogàs, sistema d'alimentació, sistema de bescanvi de calor, sistema de recirculació, control, etc. Donat que ja s'ha parlat extensament dels digestors, en aquesta secció només es tractarà breument el procés simple amb recirculació de lixiviat, sense agitació mecànica.

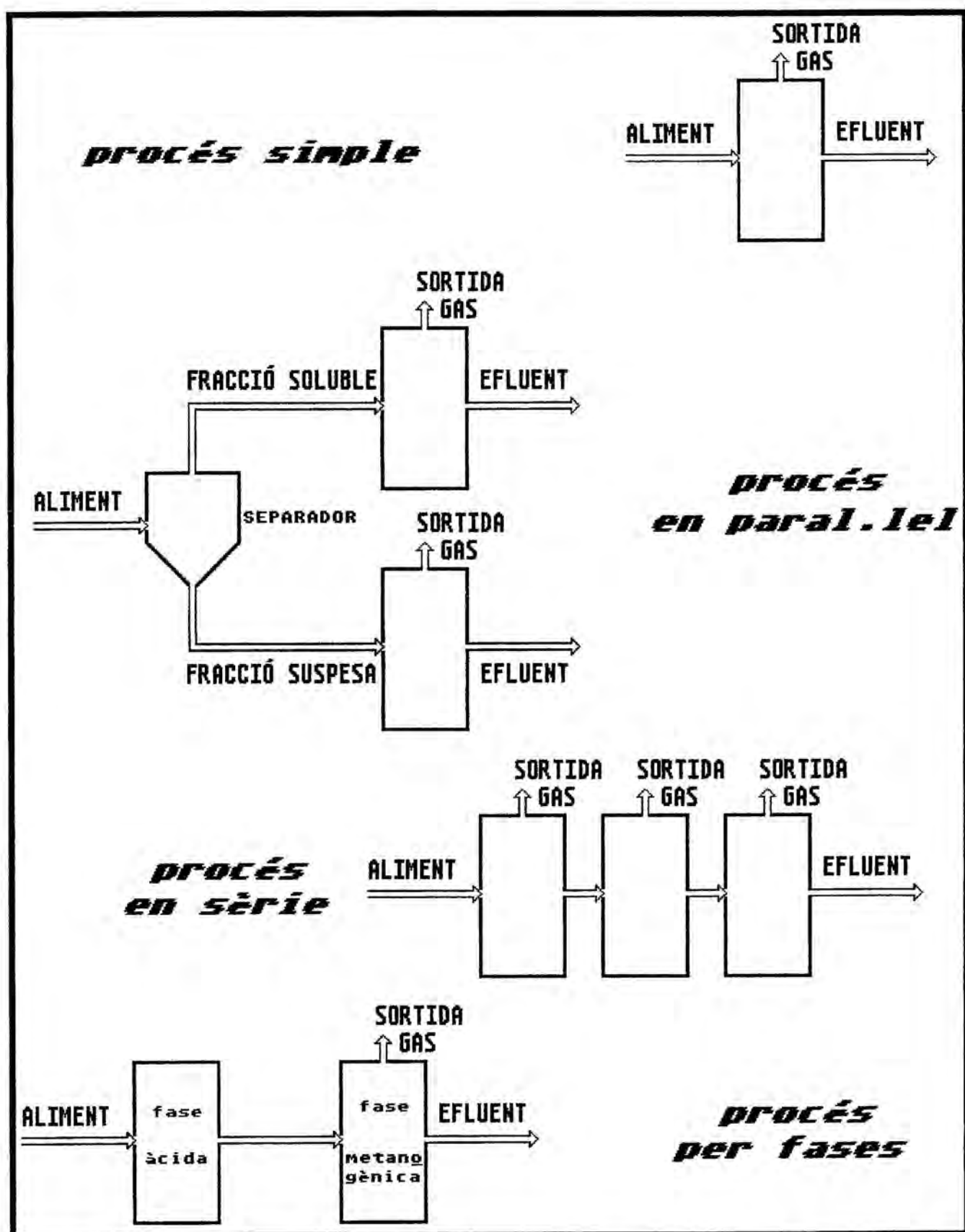


Figura 2.14. Esquema dels processos anaeròbics bàsics.

- ii. Procés en paral·lel. Consta de dos o més digestors connectats en paral·lel. Encadascun d'ells es produeixen les dues etapes importants de la digestió anaeròbica: l'àcida i la metanogènica; però acostumen a separar-se els corrents solubles i suspesos, per tal d'augmentar el rendiment en cada corrent. Com les característiques d'aquests processos poden extrapolar-se dels recent esmentats, no es tractaran aquí.
- iii. Procés en sèrie. Consta de dos o més digestors connectats en sèrie. En cadascun d'ells també es produeixen les dues fases. Pel mateix motiu que els anteriors processos, no es tracten en aquesta introducció.
- iv. Procés per fases. Consta de dos o més digestors connectats en sèrie. Aquests processos han estat dissenyats per a separar la fase àcida de la metanogènica. En la secció 2.2.5.2 es tracten els processos en dues fases, que actualment tenen força rellevància.

Com ja s'ha indicat en la secció 2.2.3.5, l'elecció d'un o altre procés de digestió depèn principalment de les característiques físico-químiques del substrat a metanitzar.

2.2.5.1. Procés simple amb recirculació de lixiviat.

Aquest procés (veure Figura 2.15), que es descriu més detalladament en la secció corresponent a la fase experimental d'aquest treball, acostuma a ésser dissenyat per a evolucionar per càrregues (en discontinu). El lixiviat s'extreu per la base del digestor i es recircula a la part superior d'aquest, afavorint l'agitació en el digestor. L'acidificació del medi pot controlar-se addicionant una solució tamponadora.

L'augment de producció de biogàs provocat per la recirculació del lixiviat ja va ésser descrit per R. E. Klink i R. K. Ham (1981), que l'atribuïen als següents factors:

- i. Manteniment del nivell d'humitat en tot el digestor.

- ii. Manteniment del pH idoni i uniforme en tot el digestor.
- iii. Millor distribució de la capacitat de tamponament i dels nutrients dins del digestor.
- iv. Dilució de les substàncies tòxiques o inhibidores.
- v. Millor distribució dels enzims en tot el digestor.
- vi. Millor distribució dels microorganismes en tot el digestor.

L'eficàcia d'aquest procés ha estat provada per W. J. Jewell (1982), qui trobà la seva aplicació òptima en granges petites i mitjanes, operant sense calefacció.

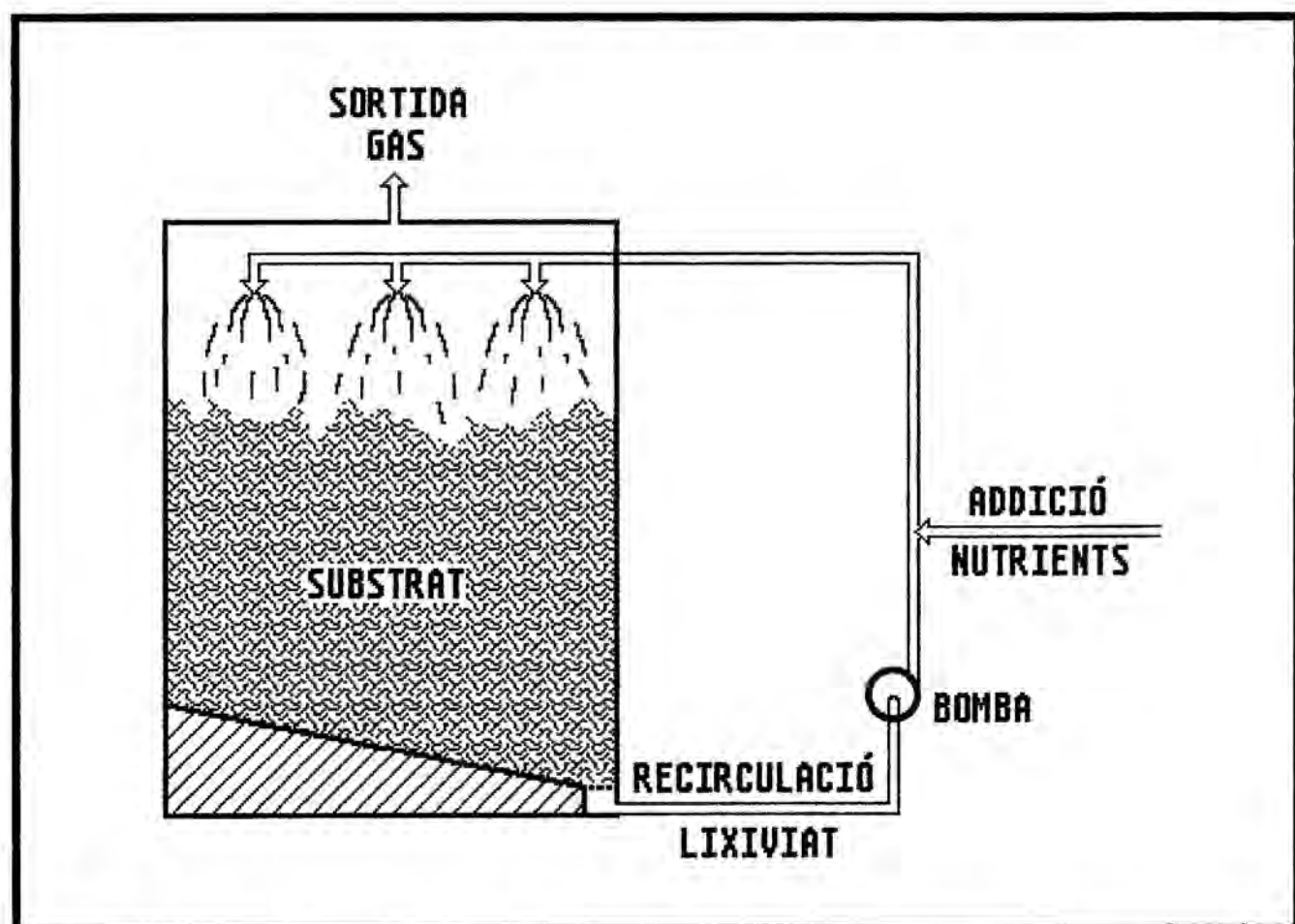


Figura 2.15. Esquema d'un procés simple amb recirculació de líquid.

J. Mata-Àlvarez i J. S. González-González (1989) han realitzat un estudi econòmic i l'optimització d'aquests processos. En llur estudi, en el que digereixen palla d'ordi, operen amb valors d'humitat del 90 %, i obtenen depuracions de l'aliment del 47, 61, i 72 % en 2, 3, i 4 mesos respectivament. La barreja de partida té una relació palla/excrement boví de 40/7.

2.2.5.2. Procés en dues fases.

La digestió anaeròbica de substrats complexos té lloc, principalment, a través de dos grups microbians (hidrolític i metanogènic) força diferents en fisiologia, nutrició, cinètica de creixement, metabolisme, condicions òptimes del medi, i sensibilitat als agents externs. Tot i les interrelacions existents entre acidògens i metanògens, llur separació pot provocar situacions desfavorables en el sistema, resulta difícil d'optimitzar les condicions per a cada grup microbià en un únic digestor. Així doncs, caldrà cultivar aquests dos grups de microorganismes en medis separats per a optimitzar les condicions de cadascun d'ells, augmentar l'eficàcia, la velocitat i l'estabilitat del procés, i facilitar el seu control (J. F. Andrews i E. A. Pearson, 1965; P. N. Hobson et al., 1974; S. Ghosh et al., 1975; W. Verstraete et al., 1981; G. L. Dugan i P. K. Takahashi, 1985; S. Ghosh, 1986). Aquesta separació física dóna lloc als anomenats processos en dues fases (veure Figura 2.16), els quals comencen a estudiar-se l'any 1970 (F. G. Pohland i S. Ghosh, 1971^b; J. A. Borchardt, 1971).

Per la capacitat cinètica i especificitat dels diferents grups de microorganismes, la separació de fases permet controlar la concentració d' H_2 en cadascuna d'elles i maximitzar la velocitat d'utilització de substrat i/o de producció de CH_4 (S. R. Harper i F. G. Pohland, 1986).

Els processos en dues fases sorgeixen per a afrontar els problemes derivats de l'existència d'una etapa limitant de la velocitat del procés i de la interacció dels metanògens amb els acidògens. La principal d'aquestes interaccions és en el pH. Així, una sobrecàrrega pot reduir el pH i inhibir l'activitat metanogènica, i fins i tot la hidrolítica i l'acidogènica. El problema de l'etapa

limitant és especialment preocupant quan aquesta és la hidròlisi, la qual cosa és freqüent en tractar matèries ligno-cellulòsiques (T. Noike et al., 1985).

La millor manera de reduir el TRH sense perjudicar a la digestió és optimitzar cada etapa del procés per separat. Però això requeriria massa subsistemes diferents, per la diversitat d'etapes comentada en la secció 2.2.1; i de fet, la digestió té dos subsistemes força més importants que la resta. De manera que el nombre de subsistemes es pot reduir a dos; el primer inclou, bàsicament, hidròlisi i acidogènesi, i el segon, acetogènesi i metanogènesi (P. N. Hobson et al., 1974). El desenvolupament dels processos en dues fases ha coincidit amb el dels digestors UASB, per això ambdós han seguit un camí paral·lel (E. Colleran et al., 1982; E. Colleran et al., 1983; B. A. Rijks, 1983).

En un procés en dues fases el líquid percola, en un primer digestor (hidrolitzador), a través d'un llit format pel propi residu. Fruit de la hidròlisi, s'obté un lixiviat que conté la fracció orgànica soluble del residu (S. Ghosh i D. L. Klass, 1976). El lixiviat s'envia a un segon digestor (metanitzador), on té lloc la metanogènesi, l'efluent del qual es recircula de nou a l'hidrolitzador (B. A. Rijks, 1981^b; B. A. Rijks i J. W. Voetberg, 1984). Quan la matèria fàcilment degradable ha estat digerida, la concentració de compostos orgànics solubles serà suficientment baixa com per a permetre el desenvolupament d'una flora metanogènica en l'hidrolitzador (afavorit per la recirculació). En aquest moment (entre 5 i 18 dies després de la posta en marxa), pot interrompre's la recirculació i permetre que, en un entorn més favorable, els metanògens de l'hidrolitzador comencin a produir biogàs (B. A. Rijks, 1981^a). D'aquesta manera, l'hidrolitzador opera com un digestor en discontinu, mentre que el metanitzador pot connectar-se a un altre hidrolitzador amb residu fresc. Val a dir, que la part inferior de l'hidrolitzador, normalment incorpora una base filtrant per tal d'evitar obturacions en les conduccions que transporten el lixiviat.

Per a la separació de fases, s'ha proposat diferents tècniques, entre elles:

- i. Inhibició selectiva dels metanògens de l'hidrolitzador amb CHCl_3 , CCl_4 , concentració limitada d'oxigen, ajust del potencial red-ox, etc. (F. G. Pohland i S. Ghosh, 1971^a).
- ii. Separació per diàlisi, a través de membranes, dels cultius acidogènic i metanogènic (J. A. Borchardt, 1971).
- iii. Control cinètic del creixement d'ambdós cultius ajustant les velocitats de càrrega i/o el pH, i la recirculació de massa cel·lular d'ambdós digestors (F. G. Pohland i S. Ghosh, 1971^a; S. Ghosh et al., 1975; M. L. Massey i F. G. Pohland, 1978).

D'aquestes tècniques la darrera sembla millor que les anteriors, ja que evita els problemes de separació per membrana, no requereix l'addició d'inhibidors externs, i pot emprar-se en substrats solubles i en insolubles (S. Ghosh i D. L. Klass, 1978).

En aquests processos s'ha emprat tot tipus de digestors: tanc agitat semi-continu per a la primera fase i digestor de FA per a la segona (D. Verrier et al., 1983^b), hidrolitzadors discontinus connectats en sèrie i metanitzador UASB continu amb recirculació del lixiviat (B. A. Rijkens, 1983), etc. Generalment els hidrolitzadors són digestors de disseny senzill, amb o sense recirculació de l'efluent del metanitzador; mentre que els metanitzadors acostumen a tenir un disseny més sofisticat i actual. Digestors de FA, de llit fluïditzat o expandit, són freqüents; però destaca especialment l'ús de metanitzadors de llit fix (J. Mata-Àlvarez i P. Llabrés, 1988), UASB (A. Cohen et al., 1986), i UASBF (J. Mata-Àlvarez i A. Martínez-Viturtia, 1986; R. Torres i J. Mata-Àlvarez, 1988), pel tractament de residus sòlids.

Per a facilitar el maneig de residus d'alt contingut en sòlids, els processos en dues fases acostumen a dissenyar-se per a operar en discontinu. Però també poden operar en continu, amb l'avantatge de reduir els valors del TRH i de permetre aliments més concentrats que un procés simple d'alta velocitat (S. Ghosh i M. P. Henry, 1982; H. Vollmer i W. Scholtz, 1986).

El TRH de l'hidrolitzador (TRHH) afecta a la quantitat de substrat degradat, i el seu valor mínim depèn del residu a digerir i

del grau de depuració desitjat. El TRH del metanitzador (TRHM) és més important, donat que una càrrega excessiva d'AGV al metanitzador pot inhibir la metanogènesi i, per tant, la producció de biogàs. El valor mínim del TRHM depèn de la capacitat del digestor per a desenvolupar i retenir metanògens.

Cal dir que com la producció d'àcids en l'hidrolitzador pot regular-se mitjançant la velocitat d'alimentació, l'efecte d'una acumulació excessiva d'AGV, pot ésser detectat i corregit fàcilment (A. Cohen et al., 1980; A. Cohen et al., 1982).

L'operació en continu o en discontinu caldrà decidir-la en funció de la quantitat i tipus de substrat a tractar, i de la disponibilitat d'equipament.

L'avantatge que ofereix l'operació en continu, rau en la reducció de mà d'obra i la millor utilització dels equips, ja que no es perd temps ni es requereix personal per a les operacions de càrrega i descàrrega. El principal desavantatge de l'operació contínua és la generació de més quantitat d'efluent. Tot i així, quan la quantitat de residu a tractar és considerable, com en grans mercats d'abastiment o granges de gran producció, l'operació en dues fases, i especialment en continu, resulta més adient (J. Mata-Àlvarez, 1989).

L'avantatge que presenta l'operació en discontinu rau en que al disminuir la quantitat de substrat en l'hidrolitzador, la concentració d'AGV que passa al metanitzador va disminuint també. Així, pot desconnectar-se el metanitzador per a connectar-se a un altre hidrolitzador, mantenint una concentració força constant i òptima. Aquesta operació dona lloc a una evolució semi-contínua en els hidrolitzadors i contínua en el metanitzador.

La relació de volums hidrolitzador/metanitzador està directament lligada al TRH. Quan es treballa en discontinu, en augmentar el volum del metanitzador s'afavoreix la metanització, ja que és més difícil l'acumulació d'àcids. Aquest mateix efecte, però, pot aconseguir-se augmentant el valor de la humitat. Quan es treballa en continu, la relació de volums ha d'evitar que la càrrega del metanitzador arribi a un valor crític que el porti a una davallada en la producció. Tot i

això, les relacions de volum metanitzador/hidrolitzador massa superiors al valor mínim tampoc milloren gaire el grau de depuració (J. Mata-Àlvarez, 1989).

En el tractament de residus sòlids, la relació de volums hidrolitzador/metanitzador, sovint, és al voltant de 4/1 (J. Mata-Àlvarez i A. Martínez-Viturtia, 1986; R. Torres i J. Mata-Àlvarez, 1987).

E. Colleran et al. (1982) i E. Colleran et al. (1983) emprant residus agrícoles treballen, en discontinu, a un TRH de 18 - 28 dies per a l'etapa hidrolítica. S. Ghosh i M. P. Henry (1982), D. Verrier et al. (1983^b), i W. Witty i H. Märkl (1986) apliquen amb èxit TRH de 2 - 3 dies, en tractaments continus.

Treballant en continu, i fixat un TRH, també existeix un cabal de recirculació òptim que maximitza la degradació del substrat, i que, en cada cas pot trobar-se experimentalment. Treballar a raons de recirculació superiors representa augmentar el cost de bombeig, alhora que el sistema es torna més sensible a les variacions en la velocitat de càrrega. Quan més petit sigui el TRHH, més important serà l'efecte del cabal de recirculació sobre el sistema.

La recirculació de l'efluent a l'hidrolitzador ha estat força estudiada. Així, S. Ghosh i M. P. Henry (1982) troben que la producció de CH₄ és màxima recirculant l'efluent en una raó 5/1, i J. Mata-Àlvarez (1989) troba que el rendiment de la digestió davalla força quan no hi ha recirculació. Molts treballs en discontinu sobre residus sòlids en que es recircula totalment l'efluent del metanitzador, utilitzen TRHM de 0.3 - 3 dies, i assenyalen com a òptim al voltant d'1 dia (J. Mata-Àlvarez i A. Martínez-Viturtia, 1986; J. Mata-Àlvarez, 1987; R. Torres i J. Mata-Àlvarez, 1987).

Per al disseny d'aquests processos és millor fixar el nivell d'humitat, el volum d'hidrolitzador, i la càrrega d'aquest; de manera que el volum mínim del metanitzador vingui donat per la màxima càrrega que pot degradar el tipus de digester triat (J. Mata-Àlvarez, 1987).

Tot i que tradicionalment, el digestor a nivell de granja no tendeix a emprar dissenys d'alta velocitat, és evident l'interès que ofereixen els digestors amb retenció de biomassa per a la fermentació de residus animals, en especial per a la fase metanogènica d'un procés en dues fases (E. Colleran et al., 1985^a).

En la darrera dècada, molts autors han manifestat els avantatges de la separació de fases, en especial a altes velocitats (M. L. Massey i F. G. Pohland, 1978; A. Cohen et al., 1979; A. Cohen et al., 1980; R. J. Zoetemeyer et al., 1981; A. Cohen et al., 1982; S. Ghosh i M. P. Henry, 1982; R. J. Zoetemeyer et al., 1982^a; S. Ghosh et al., 1983; W. Trösh et al., 1983; E. Colleran et al., 1983; D. Verrier et al., 1983^b; H. Sahm, 1984; S. Ghosh, 1986). Aquests avantatges són:

- i. Permet l'operació amb aliment sense pre-tractar i sense addició d'aigua. L'hidrolitzador actua com un tamponador metabòlic respecte dels canvis sobtats en la composició de l'aliment, reduint així el període d'adaptació dels metanògens, que són més sensibles, i fent-lo més gradual. A més, els elements tòxics poden eliminar-se en la primera fase.
- ii. No requereix agitació mecànica, ja que el flux de l'aliment i de la recirculació aconsegueixen aquesta missió. Així, es minimitza el consum energètic del procés.
- iii. L'optimització de les condicions mediambientals de l'acidogènesi i la metanogènesi en dos digestors diferents permet obtenir rendiments de CH₄ i velocitats de producció superiors als obtinguts en processos convencionals. Això, també permet reduir el volum del digestor i els TRH.
- iv. La fermentació de la matèria orgànica pot realitzar-se *in situ* i sota condicions ambient, sense requerir digestors de cost elevat.
- v. El CH₄ pot recuperar-se i controlar-se a velocitats pre-establertes.
- vi. El control de l'hidrolitzador, per a produir principalment acetat i butirat, permet reduir el volum del metanitador, ja

que aquests àcids tenen velocitats de conversió superiors en l'etapa metanogènica.

- vii. Pot evitar-se la sobrecàrrega de la fase metanogènica mitjançant el control del lixiviat de l'hidrolitzador.
- viii. El ràpid creixement dels acidògens pot ésser purgat sense pèrdua de població metanogènica.
- ix. Permet augmentar significativament la càrrega, i l'estabilitat en front d'aquesta.

Els processos en dues fases, també permeten aplicar temperatures i pH diferents en cadascuna d'elles. Així, D. Verrier et al. (1983^a) apliquen a l'hidrolitzador una temperatura de 60 °C i al metanitzador de 35 °C, optimitzant el rendiment del procés.

Tot i això, molts autors no troben una diferència significativa entre el procés simple i el de dues fases, decantant-se per l'aplicació del digestor de contacte. Així per exemple, W. Witty i H. Märkl (1986) indiquen que el grau de conversió de la matèria orgànica en AGV, en la primera fase, no és gaire diferent del que proporciona un procés simple. En alguns casos, i en funció de les condicions de treball, el digestor de contacte s'ha mostrat més efectiu que el procés en dues fases; com ara, en tractar *mycelium* (K. Wulfert i P. Weiland, 1985) procedent de la producció de penicil·lina (3.34 % TS).

El principal problema que presenten aquests processos, és que només són aplicables a residus de fàcil percolació.

R. K. Bai et al. (1984) troben que la fase hidrolítica d'un procés en dues fases no difereix gaire de la d'un procés en una fase. Ara bé, en el procés en dues fases el gas produït en el metanitzador és de més elevada quantitat i qualitat.

M. Tanticharoen et al. (1984), emprant com a substrat pell de pinya, també troben que el procés en dues fases augmenta l'eficàcia, ja que la concentració de CH₄ en el biogàs és superior. A més, es redueix la formació d'escuma, particularment en la fase metanogènica, si es compara amb un procés d'una fase.

Els processos de digestió en dues fases semblen principalment aplicables a substrats semi-sòlids, com la remolatxa de sucre i els residus de la indústria conservera. El principal propòsit del tractament d'aquests residus és l'estabilització i reducció de volum, mentre que la producció de biogàs és un benefici addicional (L. De Baere i W. Verstraete, 1984). Però el procés també sembla aplicable a la fermentació de residus de collita, que pot ésser atractivament econòmic en un futur no llunyà. En aquest cas, l'objectiu principal és la producció de biogàs amb un benefici extra que proporciona el substrat estabilitzat, el qual pot reciclar-se a la terra com a fertilitzant orgànic (R. Torres i J. Mata-Àlvarez, 1987).

Com que un objectiu important del procés en dues fases és maximitzar la conversió d'aliment en el menor volum possible de digestor, S. Ghosh i D. L. Klass (1978) han estudiat la velocitat de conversió de substrat per unitat de volum de digestor en funció de

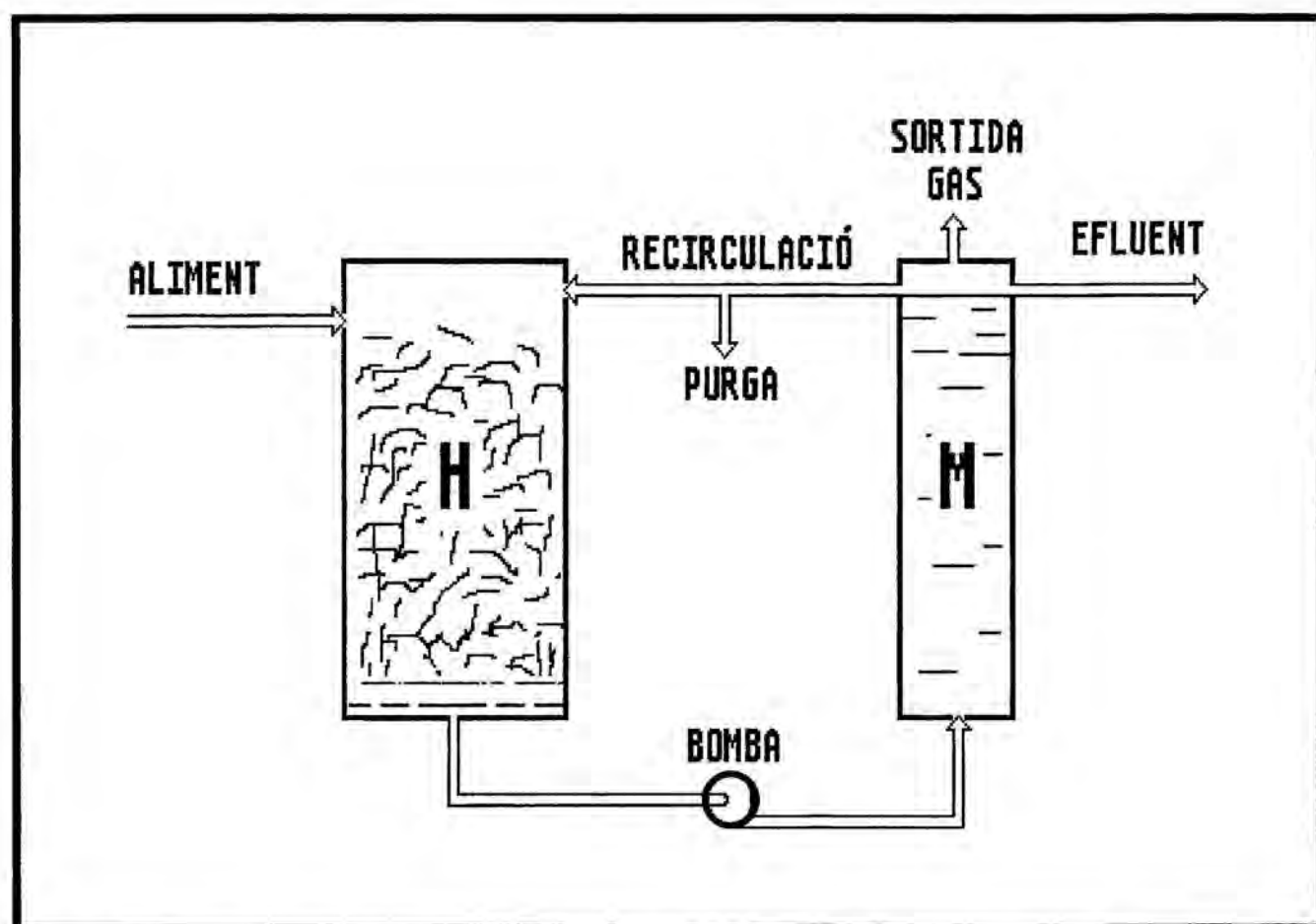


Figura 2.16. Esquema d'un procés en dues fases.

l'aliment i del TRH. Les conclusions s'aquest estudi han estat:

- i. L'optimització simultània del cultiu acidogènic i del metanogènic només és possible amb la separació de fases.
- ii. Els TRHH i TRHM de 4 h i 4 dies respectivament, maximitzen la conversió de glucosa a CH_4 .
- iii. La digestió de cel·lulosa requereix TRH significativament més elevats (1 - 2 dies per a la fase àcida i 5 - 8 dies per a la metanogènica).

S. Ghosh i M. P. Henry (1982) comparen els processos convencionals d'una fase amb els processos en dues fases (relació volumètrica hidrolitzador/metanitzador = 1/3). L'aliment emprat és el residu d'una planta de begudes no alcohòliques. Mentre que ambdós sistemes tenen rendiments de gas i CH_4 comparables, la velocitat de producció de CH_4 en el metanitzador del procés en dues fases és deu vegades superior a la del procés convencional. A més, el contingut de CH_4 en el biogàs és significativament més gran que el del digestor convencional, de manera que la purificació del gas de sortida és menys costosa per al procés en dues fases.

A. Cohen et al. (1979) alimentant glucosa a un procés de laboratori en dues fases troben que més del 96 % dels productes procedents de la primera fase són hidrogen, CO_2 , acetat, i butirat. El gas produït en la fase acidogènica representa el 12 % de la DQO alimentada i conté una barreja equimolar d' H_2 i CO_2 .

B. A. Rijkens (1981^b) i B. A. Rijkens i J. W. Voetberg (1984) han trobat que la recirculació de l'efluent en l'hidrolitzador té un gran efecte de tamponament sobre aquest. Ambdós estudis han estat realitzats amb metanitzadors UASB, i en el segon cas s'obté una reducció del 86 % en els ST i del 93 % en el volum del residu aliment (fulles, remolatxa de sucre, i arrels). Aquests estudis indiquen que la velocitat de putrefacció de la matèria orgànica ve controlada, principalment, per la velocitat de solubilització, que és limitant després de 10 - 14 dies. Quan el ràpid creixement dels acidògens, en treballar amb residus concentrats, produeix AGV a més alta velocitat de la que els metanògens els degraden, pot produir-se acidificació, i

llavors cal tamponar el medi o augmentar la velocitat de recirculació.

M. Barry i E. Collieran (1981) arriben a la conclusió de que un procés en dues fases també permet la digestió de substrats sòlids, obtenint rendiments de biogàs millors que en processos d'una fase. El substrat emprat en aquest cas ha estat palla i herba. Segons els autors, el control del pH i un disseny acurat en el sistema de recirculació pot assegurar que la metanogènesi sigui mínima en la primera fase.

A. Cohen et al. (1980) comparen el procés en una fase amb el procés en dues fases emprant com a aliment un medi mineral que conté un 1 % de glucosa. La màxima càrrega específica suportada pel metanitzador del procés en dues fases és tres vegades superior a la que permet el procés en una fase. En aquest estudi, ambdós processos es sotmeten a sobrecàrrega, donant lloc a una acumulació d'AGV. En el procés en una fase es formen quantitats considerables d'acetat i propionat. Tot i que l'acetat desapareix ràpidament després d'interrompre l'alimentació, la concentració de propionat no disminueix en la primera setmana després d'aturar l'alimentació. En el procés en dues fases també s'acumulen en el digestor uns quants AGV, però tots ells es degraden ràpidament en suspendre l'alimentació. Posteriorment, els mateixos autors (A. Cohen et al., 1982), i emprant idèntic aliment i sistemes experimentals, troben una màxima velocitat específica d'eliminació d'AGV, en el metanitzador, del procés en dues fases, de $2.23 \text{ g DQO}/(\text{g}_{\text{biomassa}} \cdot \text{dia})$, que resulta molt superior al trobat per al procés d'una fase, que és de $0.39 \text{ g DQO}/(\text{g}_{\text{biomassa}} \cdot \text{dia})$. Amb tot això, els autors conclouen que el procés en dues fases és més estable que el procés en una fase per a carbohidrats fàcilment hidrolitzables.

W. Trösch et al. (1983), en digerir en continu aigua residual de la indústria alimentària, troben que el procés en dues fases és més efectiu que el procés en una fase pel que fa a l'eliminació de carboni, rendiment de gas, composició dels fangs en excés, i consum d'agents neutralitzants.

En un procés continu en dues fases, alimentant rodanxes de tomaquera, B. A. Rijkens i J. W. Voetberg (1984) aconsegueixen, en

30 dies, una reducció del 50 % en pes i en volum del residu, que, a més, no fa olor. Un posterior compostatge aeròbic del residu, per a eliminar els gèrmens patògens del compost, mostra un augment en la temperatura de fins a 75 °C. Als 10 dies, la temperatura comença a baixar. En aquest estudi, s'indica que la recirculació en excés de l'efluent provoca l'acumulació de substrats inerts, fins al punt de col·lapsar el metanitzador. També s'assenyala que la producció recollida en l'hidrolitzador i en el metanitzador és respectivament del 33 i 67 %.

També s'ha proposat un procés en dues fases en un únic digestor que combina la primera fase agitada (al fons del digestor), amb una segona fase de pel·lícula fixa amb bacteris pre-immobilitzats (en la part superior del digestor). Alimentant cel·lulosa, permet convertir 4.8 g/(l_{d1g}-dia), a un TRH de 6 dies; front als 0.7 g/(l_{d1g}-dia), que proporciona un digestor tanc agitat en una sola fase, a un TRH de 28 dies (A. W. Khan et al., 1983).

2.3. RENDIBILITAT DE LA DIGESTIÓ ANAERÒBICA.

La digestió anaeròbica depolluciona el residu tractat, però també ofereix una sèrie de productes que caldrà aprofitar per tal de fer rendible el procés: biogàs, efluent líquid, i residu sòlid.

2.3.1. Biogàs.

La composició més freqüent del biogàs format per digestió anaeròbica de qualsevol substrat és d'un 60 - 70 % en CH₄, 30 - 40 % en CO₂, i petites quantitats d'H₂S i d'H₂. A més, cal tenir en compte que aquest biogàs surt saturat de vapor d'H₂O.

Val a dir que el CH₄ és un gas inflamable i que, quan es barreja amb l'aire en proporcions d'entre el 5 i el 15 % en volum, és

explosiu (H. M. Lapp i E. E. Robertson, 1981).

La quantitat i qualitat del biogàs produït en un procés de digestió anaeròbica venen condicionades pels següents factors (J. Rieradevall, 1984):

- i. El residu a digerir, i la seva composició química.
- ii. La càrrega diària aplicada al digestor.
- iii. Els paràmetres de funcionament del digestor (temperatura, TRH, agitació, etc.).
- iv. El tipus de digestor emprat.

L'eficàcia d'un procés de digestió anaeròbica, generalment, es determina mitjançant la reducció en la DQO, DBO, o COT, però també pot determinar-se mesurant el CH_4 produït. Segons B. Frostell (1985), aquest CH_4 dona una estimació prou quantitativa de la velocitat d'estabilització de la DQO. Així, si l'oxidació completa del CH_4 a CO_2 ve representada per la reacció:



L'equivalent a 1 m^3 de CH_4 , mesurat a temperatura i pressió estàndards (STP), és de 2.86 kg DQO. De manera que l'eficàcia del procés (E), pot definir-se com la DQO del corrent de gas dividida de la del corrent d'entrada, és a dir:

$$E = \frac{2.86 \cdot G \cdot (\% \text{CH}_4)}{Q \cdot S_0} \quad (2.7)$$

on 2.86 és el factor de conversió de gas a DQO, G és la producció de biogàs a STP en m^3/d , Q és el cabal alimentat en m^3/d , i S_0 és la concentració de DQO en l'aliment expressada en kg DQO/ m^3 . Cal dir que, en la pràctica, la DQO alimentada comprèn la DQO biodegradable i la DQO inert, el que vol dir que no tota la DQO serà convertida en biogàs, sinó que s'obtindrà una producció menor que l'esperada a partir de la DQO alimentada.

La producció i composició del biogàs, component energètic de la digestió, són paràmetres molt sensibles en el tractament anaeròbic i tenen l'avantatge d'ésser fàcilment mesurables. Com que aquests paràmetres són el resultat de l'activitat microbiana, respondran immediatament als canvis en les condicions del medi.

Si es considera el biogàs com una font de combustible, inherentment hi ha poca motivació per a optimitzar la seva utilització. Però, tot i això, la digestió moderna, més efectiva, ha permès augmentar la producció de biogàs i disminuir el calor exigit pel procés (C. E. Brade i G. P. Noone, 1981; A. M. Bruce, 1981). Cal tenir en compte que el biogàs pot emprar-se com a substitut del combustible en calefaccions, cuines, o motors de combustió interna; per a produir corrent elèctric per a l'enllumenat, motors elèctrics, bombes, i compressors; en cremadors per a obtenir vapor; en calderes per a obtenir aigua calenta; en pantalles calefactores per a obtenir radiació; en llums de gas; etc. (M. Bicknell, 1978; H. W. Orth, 1982; M. S. Cournoyer, 1984; E. Richter et al., 1985). Tot i que no sempre es maximitza el potencial energètic del biogàs, aquest és força elevat (B. I. Wheatley, 1981; H. W. Orth, 1982).

És important la producció de biogàs, però també és important on i com s'emprarà aquest. El CH_4 és difícil de comprimir, i per això s'emmagatzema directament en gasòmetres que el mantenen a pressions inferiors als 150 - 200 mm d'aigua. Quan calgui emmagatzemar una quantitat important de gas, el preu del gasòmetre resultarà força elevat. Ara bé, si la major part del gas generat s'utilitza immediatament, el gasòmetre podrà tenir petites dimensions, i només caldrà considerar, en el seu disseny, les fluctuacions de la temperatura en els canvis estacionals.

Els TOTEM (TOTAl Energy Module) construïts per Fiat són un exemple de sistema d'alta eficàcia per a la utilització del biogàs, i combinen la calefacció amb la generació de corrent elèctric. Aquests TOTEM poden emprar biogàs com a únic combustible, convertint-ne en energia útil un 90 % (A. S. Andrews i G. R. Quick, 1984).

El valor del biogàs augmenta considerablement si s'empra com a substitut de combustibles líquids en vehicles, però aquesta aplicació depèn de l'economia i circumstàncies locals (O. C. Collins et al.,

1986). Per a emprar-lo com a tal, cal eliminar el CO_2 i comprimir-lo, normalment a 25 MPa (A. S. Andrews i G. R. Quick, 1984).

El calor de combustió (ΔH^{25}) dels combustibles està relacionat amb llur percentatge de carboni mitjançant l'expressió (F. Shafizadeh i W. F. DeGroot, 1976):

$$\Delta H^{25}(\text{kcal/kg mat. seca}) = 55.01 + 94.19 \cdot (\% \text{ C}) \quad (2.8)$$

R. R. Owen (1984) ha calculat que al voltant d'un 90 % del potencial energètic bioquímic de la matèria orgànica destruïda en la digestió anaeròbica és capturada en la fracció de CH_4 del biogàs resultant.

No acostuma a ser rendible aprofitar el biogàs produït per a autoabastir-se d'energia. Però sí que ho és, en canvi, la seva incorporació a una xarxa de distribució de gas natural (J. H. Lohmann, 1984). Si es compara amb el gas natural (veure Taula 2.4: J. H. Lohmann (1984)), s'observa que el CO_2 fa disminuir les propietats de combustió del biogàs. A més, l' H_2S present pot ocasionar corrosió en tuberies, motors, i cremadors. L'eliminació de l' H_2S (com mínim fins a 100 ppm) i d'altres hidrocarburs halogenats, es considera necessària quan es pensa incorporar el biogàs a una xarxa pública, i

TAULA 2.4. Comparació entre el biogàs i el gas natural (GN).

Característica	unitats	biogàs	GN L	GN H
H_o (poder calorífic)	MJ/m^3	26.5	36.2	39.1
W_o (índex de Wobbe)	MJ/m^3	28.0	45.4	35.1
d (densitat relativa)	---	0.87	0.64	0.57
CH_4	% vol	67.1	90.8	98.0
CO_2	% vol	28.8	7.6	0.6
N_2	% vol	1.2	1.4	1.2
O_2	% vol	0.2	0.2	0.2
H_2S	mg/m^3	10^a	5.0	5.0
Punt de bombolla	$^\circ\text{C}$	25.0	< 0	< 0

on $W_o = 2 H_o/d$ i $d = d_{\text{gas}}/d_{\text{aire sec}}$.

quan es desitja emprar com a combustible en vehicles (E. Richter et al., 1985). Per tot això, s'ha investigat força en l'augment del contingut de CH_4 en el biogàs que permeti rebaixar la concentració de contaminants (R. A. Messing, 1982).

L'any 1951, a Alemanya, les plantes més grans de biogàs produïen 16 000 000 m^3 de biogàs, que eren comprimits i venuts al públic. Aproximadament, un 30 % d'aquest biogàs s'emprava per a l'enllumenat dels carrers i altres tasques municipals (C. Tietjen, 1977). Posteriorment, el gas fou emprat per a proveir d'energia a les pròpies plantes, que tenien per missió eliminar olors i gèrmens patògens, tot obtenint un combustible i un fertilitzant addicionals (P. L. Silveston, 1976).

2.3.1.1. Depuració del biogàs.

La depuració del biogàs consisteix en l'eliminació de partícules, la separació del vapor d'aigua condensat, l'eliminació del CO_2 , i l'eliminació de l' H_2S .

Les partícules presents en el biogàs poden obturar el circuit de transport del gas, ocasionant sobrepressions que afectarien als digestors o a l'equipament. La seva eliminació, normalment, es realitza amb filtres.

El vapor d'aigua pot condensar a les canonades que transporten el biogàs, provocant corrosió, sobrepressions, o obstruccions. Però, el problema més greu que pot provocar és l'obturbació per congelació, i posterior esquerdat de les canonades. L'eliminació del vapor d'aigua condensat es realitza mitjançant purgadors, canonades en forma d'U, o pendents en les canonades vers els condensadors.

El CO_2 , com ja s'ha comentat, disminueix el poder calorífic del biogàs; per tant, també caldrà eliminar-lo. La seva supressió es realitza fent bombollear el biogàs en H_2O , o en una solució de $\text{Ca}(\text{OH})_2$. En el primer cas, el CO_2 s'adsorbeix en l' H_2O ; mentre que en el segon, precipita en forma de CaCO_3 . L'adsorció en H_2O a alta pressió és, tècnica i econòmicament, el mètode més favorable, ja que no només s'elimina el CO_2 , sinó que també s'elimina gran part de

l'H₂S (J. H. Lohmann, 1987). El CO₂ també pot eliminar-se per adsorció en zeolites; però en aquest cas, la resta de gasos a eliminar requereix un tractament posterior. Finalment, el CO₂ també podria separar-se per condensació, però resulta massa car (J. H. Lohmann, 1984).

L'H₂S és el compost més tòxic, olorós, i corrosiu del biogàs. La seva eliminació és necessària per tal d'impedir la corrosió en els aparells de transformació energètica del biogàs, i la contaminació en les cuines, naus ramaderes, o habitatges humans, ocasionada pel SO₂ derivat de la seva combustió. Per tal d'eludir la seva formació, cal evitar la reducció dels SO₄²⁻, en la digestió. H. Kroiss i F. Plahel-Wabnegg (1983) troben al voltant d'un 4 % d'H₂S en el biogàs procedent del tractament anaeròbic d'un residu amb 600 mg S/l en forma de SO₄²⁻.

S'han proposat molts mètodes per a eliminar l'H₂S; la majoria d'ells, cars. Un dels processos més antic, senzill, i econòmic, és el procés de quimisorció amb Fe₂O₃, que l'elimina per formació de Fe₂S₃. Tot i que aquest mètode permet emprar diferents tipus de materials, l'esponja de ferro (encenalls de fusta impregnats d'Fe₂O₃·3H₂O) sembla el més recomanable (A. L. Kohl i F. C. Risenfeld, 1960). El procés es basa en la reacció de quimisorció (G. Nonhebel, 1964; K. Eger et al., 1985):



Consumada la reacció, en addicionar oxigen té lloc la reacció de regeneració:



Aquest procés, normalment, s'efectua en dues torres; de manera que, mentre l'una opera, l'altra es regenera. L'aplicació idònia d'aquest procés es troba en petits o mitjans corrents de gas -de 10 a 500 m³/dia-, amb baix contingut en H₂S i CO₂ (D. K. Taylor, 1956; K. Eger et al., 1985). El procés és selectiu per a l'H₂S i per als mercaptans; però, és propens a la formació d'hidrats. A més, no resulta fàcil la recuperació del sofre.

Un altre procés emprat per a eliminar l'H₂S és el procés de tamís molecular. Els tamissos moleculars són estructures cristallines desenvolupades a partir de silicats dobles d'alumini i metalls alcalins que tenen unes propietats molt uniformes. Aquestes estructures tenen porus de diàmetre uniforme que confereixen al material una gran superfície específica. L'estructura del tamís molecular adsorbeix qualsevol molècula que pugui passar a través dels porus. Aquests porus tenen gran afinitat per les molècules polars com H₂S, CO₂, H₂O, i altres compostos de sofre i oxigen. El CH₄ i altres hidrocarburs del biogàs són apolars i no es veuen afectats per les propietats d'adsorció del tamís molecular. Molts autors coincideixen en assenyalar que aquest procés és indicat per a petits i mitjans volums de gas amb baixes concentracions d'H₂S (D. W. Breck et al., 1956; J. C. Fails i W. D. Harris, 1960; R. J. Schoofs, 1982). Existeixen moltes variants d'aquest procés: amb dos o tres columnes, d'operació contínua o discontinua, etc. Però, és un procés car.

També pot eliminar-se l'H₂S per adsorció en carbó actiu (K. D. Henning et al., 1985; E. Richter et al., 1985), mitjançant l'oxidació catalítica de l'H₂S a S:



En aquest cas, també s'eliminen els hidrocarburs halogenats; i l'operació té lloc en columnes d'adsorció duplicades, de manera que llur regeneració és fàcil de realitzar. Cal tenir en compte que el sofre s'adsorbeix en l'interior del carbó actiu (E. Richter et al., 1985).

També s'ha proposat l'eliminació de H₂S, fent passar el corrent de biogàs per una columna plena de compost, que pot ésser el propi residu de la digestió assecat i triturat. M. B. Rands et al. (1981) asseguren que, per baixa que sigui la columna, i a qualsevol temperatura, s'obté una eliminació de H₂S superior al 99 %.

2.3.2. Residu digerit i efluent líquid.

Tard o d'hora, els residus ramaders abocats als camps de conreu sense cap mena de tractament, van a parar als rierols propers als camps, on hi ocasionen l'eutrofització (acumulació de matèria orgànica). Aquesta matèria orgànica contamina les aigües, ja que els microorganismes aeròbics que la degraden, en respirar, consumeixen l'oxigen dissolt a l'aigua i trunquen la vida aquàtica. A més, els excrements animals són rics en població bacteriana. La digestió anaeròbica descompon els residus en molècules senzilles (CO_2 , CH_4 , NH_3 , etc.), i facilita uns productes estabilitzats, heterogenis, de color fosc, i amb capacitat de retenció d'ions. Aquests productes no degradats són hemi-celluloses, lignines, fècules, compostos inorgànics solubles i insolubles, àcids, i sals (P. N. Hobson et al., 1981). Tot això, permet disminuir la DQO i els SV, comportant la descontaminació orgànica del medi ambient.

El residu digerit constitueix un excel·lent compost, la qualitat del qual es determina pels paràmetres: raó C/N, consum d' O_2 acumulat en un temps determinat, i higienització (L. De Baere, 1985). Cal tenir en compte que un compost no estabilitzat pot produir elevades concentracions d'AGV que són fitotòxiques per a les plantes.

La digestió anaeròbica redueix unes 10 vegades la raó C/N, que tendeix a apropar-se als valors més adequats per a la seva aplicació al camp; és a dir, valors inferiors a 18 (M. Demuynck et al., 1984). El consum d' O_2 també disminueix: la reducció en la concentració de matèria orgànica en la digestió anaeròbica és força superior a la que proporciona l'emmagatzematge o la digestió aeròbica (W. Edelmann et al., 1981). Pel que fa a la higienització, A. G. Hashimoto et al. (1981^c) han trobat que la temperatura òptima de digestió per a eliminar els paràsits i els gèrmens patògens és de 50 - 60 °C.

La digestió anaeròbica redueix la viscositat del residu, fent-lo més homogeni i més estable. Per tant, es degradarà més lentament i el seu efecte en el sòl serà més permanent (M. Demuynck et al., 1984; E. B. Pike i R. D. Davis, 1984). Cal tenir present que un excés d'aquest residu augmenta les sals minerals del terreny, que poden provocar la lixiviació dels nitrats formats.

La descomposició natural dels residus ramaders, primordialment dels purins de porc, desprèn una gran varietat d'olors, la majoria dels desagradables, produïts per l' H_2S , l' NH_3 , els AGV, i els derivats orgànics aromàtics (J. M. Besson et al., 1982). En la digestió anaeròbica, la descomposició té lloc dins del digestor, eliminant-se els olors. L'emissió d'olors provocada per un residu digerit és 10 vegades inferior a la d'un residu no tractat. A més, aquest olor no augmenta fins als 120 dies; mentre que en un residu tractat aeròbicament, ho fa al voltant de 20 dies (J. V. Klarenbeek, 1982; A. Wellinger, 1984).

En la digestió anaeròbica, el N orgànic es mineralitza a N amoniacal; mentre que el N total, gairebé no es veu afectat, a diferència dels processos aeròbics on disminueix força (W. Edelman et al., 1981).

Des d'un punt de vista agrícola, resulta interessant l'obtenció de grans quantitats d'àcids húmics, de propietats i estructura semblants als existents al sòl, coneguts com *humus*. Els beneficis que aquestes substàncies provoquen en el sòl, són (A. Demolon, 1931):

- i. Físic. Donat el comportament polielectrolític dels àcids húmics i llur capacitat per a formar complexos amb les argiles, milloren l'estructura i textura dels sòls argilosos, arenosos, o de dolenta agregació (J. A. De Silva i S. J. Toth, 1964).
- ii. Químic. Donat que els àcids húmics eviten la immobilització del ferro i del fòsfor, facilitant la seva transferència a les plantes, actuen com a reguladors dels canvis de pH que tenen lloc en el sòl i augmenten la disponibilitat dels nutrients (Y. S. Lee i R. J. Bartlett, 1976; R. T. Baker, 1977; A. Barnett et al., 1978).
- iii. Biològic. L'augment de població microbiana (fongs, bacteris, aeròbis que descomponen la cel·lulosa, i microorganismes capaços de fixar nitrogen) induït al sòl, repercuteix favorablement en el creixement vegetal.

L'ús exclusiu de fertilitzants inorgànics, sense cap mesura correctora, deterioraria el sòl per manca de carboni, element vital

per a les plantes. En aquest cas, l'*humus* produït en la digestió, ric en carboni, pot pal·liar l'efecte (N. B. Paul i G. Singh, 1972).

El residu arriba a un nivell acceptable d'estabilització quan queda lliure del potencial putrescible i d'olors, té una concentració acceptablement baixa de patògens, i alhora té una capacitat màxima per a formar complexes relativament estables amb els metalls pesants (R. Hartenstein, 1981). De fet, el residu es considera estabilitzat quan la relació SV/ST arriba al 50 % (G. L. Dugan i P. K. Takahashi, 1985).

S. B. Hornick et al. (1977) troben que el residu digerit proporciona N, P, i K, llur contingut caldrà conèixer per a emprar-lo com a fertilitzant. Així mateix, proporciona nivells considerables de microelements com Zn, Fe, Mn, i Cu en la forma idònia per a les plantes.

E. A. Van Buren (1980) trobà que els rendiments en el blat de moro, farratge i blat augmenten en un 28, 25, i 16 %, respectivament, en aplicar aquest tipus de residu.

M. N. A. El-Din et al. (1986) han estudiat l'efecte directe i residual (a llarg termini) del residu digerit sobre el creixement de blat, blat de moro, arròs, cotó, fava, espinac, i pastanaga. El sòl triat és relativament ric en elements minerals, però pobre en matèria orgànica, nitrogen, i micronutrients. L'estudi demostra que el residu digerit pot substituir perfectament als fertilitzants de N i P, i augmenta el rendiment de les collites en un 16 - 172 % respecte dels fertilitzants químics. Les propietats químiques del sòl, com ara el contingut de nutrients i el pH, s'afavoreixen amb l'ús del residu digerit, format, principalment, per *humus* i nutrients. Aquest residu digerit pot emprar-se directament com a fertilitzant als camps de conreu sense efectes nocius. Els autors atribueixen l'efecte directe d'aquest residu a l'alt contingut de compostos de ràpida actuació com macro i micronutrients, vitamines, reguladors del creixement, i matèria orgànica fàcilment descomponible. L'efecte residual l'atribueixen als compostos orgànics complexes que requereixen força temps per a la seva mineralització.

Un estudi realitzat per S. H. Yoo et al. (1984), on es comparen les característiques del sòl front a diferents fertilitzants de nitrogen, indica que les variacions de pH en el sòl (moll i assecat a l'aire) i en l'aigua superficial, són considerables la primera setmana, i segueixen l'ordre: urea > NH_4NO_3 > $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ > NH_4Cl . Més tard, la diferència és insignificant per als diferents compostos.

Aquells residus que s'utilitzen com a fertilitzants, i que tenen un contingut en N, P, i K, comparat amb el dels fertilitzants comercials, inferior a l'òptim poden emprar-se com a acondicionadors del sòl. Aquests residus també incorporen *humus* i nutrients al sòl. Cal advertir de la importància d'aquest *humus*, que augmenta la porositat del sòl, fent-lo més fàcil de treballar, i permetent-li retenir més humitat (R. F. Ward, 1986).

Els principals problemes derivats de l'ús del residu digerit com a fertilitzant, són l'efecte fitotòxic provocat en algunes plantes joves, i la pèrdua d'elements fertilitzants durant l'emmagatzematge, en especial del nitrogen. Tot i això, assecant el residu digerit en un corrent d'aire, el resultat del procés és superior al del compostatge, donat que la concentració d'elements fertilitzants, el fòsfor disponible, i la relació C/N són més adients.

Els excrements dels remugants són rics en vitamina B_{12} , que és sintetitzada en l'aparell digestiu. Aquesta vitamina és força important en l'assimilació de compostos alimentaris i en la formació de glòbuls vermells. Per això, una altra utilitat del residu d'una digestió anaeròbica és el seu ús com a pinso, que permet recuperar les proteïnes i nutrients presents, incrementant el seu valor nutritiu. Així per exemple, A. G. Hashimoto et al. (1977) han indicat que la proteïna procedent d'una digestió anaeròbica és una font de proteïna animal molt bona. En el cas de la gallinassa, rica en proteïnes, el seu valor com a pinso és unes 15 vegades superior que com a adob. Quan el residu és aplicat com a pinso, però, cal eliminar-ne els gèrmens patògens mitjançant una pasteurització, bé sigui tèrmica o amb reactius químics.

Una darrera aplicació que s'ha donat al residu digerit ha estat el cultiu de fongs, creixement sapròfit sobre matèria orgànica morta d'origen vegetal. D'aquesta mateixa definició es desprèn que

qualsevol residu agrícola pot emprar-se com a material de base; i de fet, els excrements animals, barrejats amb palla, formen gairebé sempre aquesta base.

El creixement dels fongs requereix preferentment xilosa, arabinosa, glucosa, i fructosa, que en aquest cas, extreuen de la palla o altres materials cel·lulòsics. Els fongs produeixen una gran quantitat d'enzims hidrolítics per tal de degradar pentoses, cel·luloses (essencials pel creixement del fruit), hemi-cel·luloses, i lignines (essencials pel creixement micelià). A més, els fongs prefereixen el nitrogen orgànic per al seu creixement (M. C. Tseng i J. H. Luong, 1984). Per tot això molts autors creuen més convenient el creixement de fongs com a pre-tractament que com a forma d'aprofitar el residu.

En un informe de l'Instituto Centroamericano de Investigación y Tecnología Industrial [ICAITI] (1985), dels 24 fongs estudiats, només 5 presenten un bon rendiment en palla de blat, la majoria dels quals pertanyen a la família dels *Pleurotus*. D'aquests el que presenta un rendiment més elevat és el *Pleurotus sajor-caju*, del que ja s'havien publicat treballs sobre el creixement en palla d'arròs, on s'obté el màxim rendiment a un 60 % d'humitat, a un pH de 5.0 - 6.0, i a una temperatura de 20 - 30 °C (J. S. Hong et al., 1984).

La digestió prèvia del material de base, però, proporciona un substrat uniforme, més idoni al creixement dels fongs, i que impedeix el desenvolupament d'altres microorganismes. El material digerit haurà de tenir un color gris fosc, un contingut en nitrogen total del 1.5 - 1.8 %, una raó C/N de 30/1, una humitat del 74 - 77 %, una relació N:P:K de 13:4:10, i un pH al voltant de 8.2 (B. B. Stoller, 1954; M. C. Tseng i J. H. Luong; 1984).

El residu digerit, estabilitzat (disminució de DQO i gèrmens patògens, i sense olor), pot ésser aplicat doncs com a pinso, com a adob, o per a fer-hi créixer fongs, tot aprofitant el seu valor agronòmic i energètic, sense ocasionar greus problemes ambientals.

Els efluent líquids procedents d'un tractament anaeròbic estan constituïts bàsicament per aigua amb quantitats variables de nutrients, i sòlids dissolts i suspesos. Aquests efluent poden

emprar-se per a regar les terres de conreu, mitjançant canonades de reg, o per al creixement d'algues i plantes aquàtiques (R. F. Ward, 1986). També cal esmentar l'aprofitament d'aquest efluent, i la seva purificació, per a obtenir aigua, mitjançant el creixement de plantes verdes, fins i tot roses, en absència de terra i en presència de llum solar (W. J. Jewell et al., 1983; J. E. Brody, 1987; ----, 1988).

2.4. CINÈTICA DE LA DIGESTIÓ ANAERÒBICA.

Els models cinètics són una eina molt útil per a explicar el comportament d'un procés, avaluar els seus canvis, optimitzar la mida del digestor, evitar situacions inestables, controlar l'operació, predir la producció de biogàs, etc.

La recerca fonamental de digestors anaeròbics té lloc a escala de laboratori, on es troba el comportament qualitatiu. Amb les dades obtingudes, es modelitza el digestor i es fa una anàlisi cinètica per a proposar models. Aquests models es proven en la planta pilot, contrastant la qualitat del canvi d'escala.

Les equacions cinètiques són l'expressió matemàtica d'aquests models; i les seves constants, normalment, s'obtenen a partir de les dades experimentals.

S'ha proposat molts models cinètics per a la digestió anaeròbica, però cal assenyalar que cadascun d'ells només és aplicable en unes determinades condicions. Molts d'aquests models no poden aplicar-se a grans explotacions, ja que requereixen expressar la concentració de microorganismes en termes d'ADN o d'enzims, llur mesura és força complexa. Tot i això, S. Hashimoto et al. (1982^a) han establert una relació entre l'ADN i el COT, que facilita la quantificació d'aquesta magnitud: $ADN = 0.0096 \cdot COT + 23.38$, $r = 0.98$.

La co-existència de poblacions microbianes diferents dificulta la modelització del procés anaeròbic. Així, en medis multi-substrat especialment, els microorganismes presenten una activitat metabòlica

molt variada, i no pot definir-se el creixement celular com hom voldria (S. Ghosh, 1972). A més, la informació cinètica obtinguda per alimentació d'un substrat únic no pot extrapolar-se per a obtenir el comportament d'un sistema al que s'alimenta una barreja de substrats (C. Y. Lin et al., 1986).

La modelització d'un procés anaeròbic requereix establir prèviament el balanç de matèria, el rendiment de la transformació del substrat en massa celular, i la relació existent entre el substrat i el CH₄ produït.

Per a la concentració de microorganismes, el balanç de matèria en un digestor continu de mescla perfecta, serà (J. L. Lequerica et al., 1980):

$$(dX/dt) = \mu \cdot X - D \cdot X - b \cdot X \quad (2.9)$$

mentre que per a l'operació discontinua, serà:

$$(dX/dt) = \mu \cdot X - b \cdot X \quad (2.10)$$

Alhora, per al substrat, operant en continu, es tindrà (J. L. Lequerica et al., 1980):

$$(dS/dt) = - R + D \cdot (S_0 - S) \quad (2.11)$$

mentre que per a l'operació en discontinu, es tindrà:

$$(dS/dt) = - R \quad (2.12)$$

En aquestes expressions:

b = Coeficient d'extinció de microorganismes (desaparició de massa microbiana per respiració endògena i lisi celular). Alguns autors l'ometen per a guanyar en simplicitat (Y. R. Chen i Hashimoto, 1979; S. Ghosh i D. L. Klass, 1978).

t = Temps.

D = Velocitat de dilució.

R = Velocitat d'utilització de substrat per unitat de volum del digestor.

- S = Concentració de substrat en l'efluent (normalment s'expressa en termes de SV o DQO).
- S₀ = Concentració de substrat en l'aliment.
- X = Concentració de massa celular en el digestor, calculada a partir de la concentració de DNA-biomàssic i COT-biomàssic en la mescla.
- μ = Velocitat específica de creixement celular (massa de microorganismes generada referida a la massa de microorganismes pre-existents, per unitat de temps).

En operació contínua i estacionària: (dX/dt) = (dS/dt) = 0. Llavors, tenint en compte que D = 1/TRH, les equacions 2.9 i 2.11 poden posar-se com:

$$\mu = (1/TRH) + b \quad (2.13)$$

$$R = (S_0 - S)/TRH \quad (2.14)$$

G. E. Powell et al. (1983) descriuen quatre fases en la cinètica metanogènica discontinua. Primer, la velocitat de metanogènesi augmenta en addicionar el substrat, sense que això impliqui un creixement celular. Posteriorment, la velocitat de metanogènesi augmenta exponencialment amb el temps, provocant un creixement celular també exponencial. En aquesta fase, X augmenta amb el temps d'acord amb l'expressió 2.10, la forma integrada de la qual, sense tenir en compte el terme d'extinció de microorganismes és:

$$X = X_0 \cdot \exp[\mu \cdot (t - t_0)] \quad (2.15)$$

i on X₀ és la concentració de biomassa al temps inicial, t₀. En la tercera fase, la velocitat de producció de CH₄ és gairebé constant; mentre que en la darrera fase, s'esdevé una ràpida davallada de la producció, que coincideix amb l'esgotament del substrat.

El coeficient adimensional, Y, representa el rendiment de la transformació de substrat en massa celular; i es defineix mitjançant l'expressió (J. L. Lequerica, 1980):

$$Y = [X - X_0]/[S_0 - S] \quad (2.16)$$

on, X_0 és la concentració de massa microbiana en l'aliment, i el valor numèric de Y , per a un cultiu determinat, representa la massa en grams de bacteris produïts per cada gram de substrat consumit.

En l'operació discontinua, X_0 equival a la concentració inicial de microorganismes, i S_0 a la concentració inicial de substrat. Aquesta mateixa expressió 2.16, pot posar-se en forma generalitzada com (S. Aiba et al., 1976):

$$(dX/dt) = - Y \cdot (dS/dt) \quad (2.17)$$

En aquestes dues darreres expressions es suposa menyspreable el terme corresponent a l'extinció de microorganismes. Ara bé, els bacteris no només creixen, sinó que es reproduïxen i moren; de manera que caldrà tenir-ho en compte en cultius de lent creixement. En aquest cas, l'expressió matemàtica serà (F. E. Mosey, 1983^c):

$$- (dX/dt) = Y \cdot (dS/dt) - b \cdot X \quad (2.18)$$

La concentració de substrat biodegradable és un paràmetre difícil d'avaluar. Per això, molts autors relacionen d'alguna forma el substrat alimentat amb el CH_4 produït (J. T. Pfeffer, 1974). Així, el substrat eliminat pot relacionar-se amb el gas de sortida mesurat més el CO_2 dissolt en la fase líquida. Si la fracció de substrat que queda per degradar és igual a la fracció de CH_4 que resta per a ésser produït, pot posar-se (Y. R. Chen i A. G. Hashimoto, 1979):

$$[S/S_0] = [B_0 - B]/B_0 \quad \text{o} \quad S = S_0 \cdot [1 - (B/B_0)] \quad (2.19)$$

on, B és la producció acumulada de CH_4 en un moment donat per unitat de DQO o de SV afegit; i B_0 és la producció acumulada de CH_4 per unitat de DQO o de SV afegit, a temps infinit.

Aquesta B_0 , específica per a cada residu, pot avaluar-se allargant molt de temps una digestió discontinua; però també pot obtenir-se de la representació de B front a l'invers del temps, per extrapolació de la recta quan $1/t$ tendeix a 0.

Els models existents poden dividir-se en 4 grups principals, basats en el tipus de cinètica emprada: Monod, Inhibició del

substrat, primer ordre, i Contois (L. E. Ripley i W. C. Boyle, 1983).

2.4.1. Cinètica de Monod.

Per tal de descriure el creixement microbià, J. Monod (1949) proposà una equació anàloga a la de Michaelis-Menten, on la velocitat de creixement microbià només ve limitada per la concentració de substrat. Així, assumint que la resta de substrats i nutrients són presents en excés, i que el producte no s'acumula fins al punt d'inhibir la velocitat de la reacció, arribà a l'expressió:

$$\mu = \mu_m \frac{S}{K_s + S} \quad (2.20)$$

on μ_m , característica de cada espècie de microorganismes per a una concentració donada de substrat i que depèn de la temperatura (Y. R. Chen i A. G. Hashimoto, 1979), és el màxim valor de μ ; i K_s és la constant de saturació (concentració de substrat a la que $\mu = \mu_m/2$), que s'expressa en unitats de S, i depèn del pH (F. E. Mosey, 1981).

Segons l'expressió 2.20, la velocitat de creixement celular, inicialment proporcional a la concentració de substrat, s'apropa de forma gradual a un valor màxim, μ_m , insuperable per a qualsevol concentració de substrat.

Com que μ es relaciona amb X i amb el temps mitjançant l'expressió 2.10, pot escriure's:

$$\frac{dX}{dt} = \mu_m \frac{X \cdot S}{K_s + S} - b \cdot X \quad (2.21)$$

Tot i que estrictament, l'equació de Monod només és aplicable a l'estat estacionari (S. Aiba et al., 1976), si la resposta dels microorganismes es considera prou ràpida al canvi de concentració de substrat, pot descriure's un estat quasi-estacionari per combinació

de les expressions 2.17 i 2.21, arribant-se a l'igualtat::

$$\frac{dS}{dt} = - \frac{\mu_m}{Y} \frac{X \cdot S}{K_s + S} + \frac{b \cdot X}{Y} \quad (2.22)$$

La integració d'aquesta equació, per a un procés discontinu, i tenint en compte que X augmenta en consumir-se el substrat, però que en un període curt de temps pot considerar-se constant (equació 2.16), i menyspreant el terme d'extinció de microorganismes, permet obtenir (J. L. Lequerica et al., 1980; S. Asakura et al., 1984):

$$\ln \frac{S}{S_0} = 1 + \frac{X_0 + Y \cdot S_0}{Y \cdot K_s} \ln[Y \cdot (S_0 - S)] - \mu_m \cdot t \frac{X_0 + Y \cdot S_0}{Y \cdot K_s} \quad (2.23)$$

Si es determinen S_0 , S , Y , i X_0 , és possible calcular les constants μ_m i K_s . El principal problema radica en obtenir una bona estimació de X_0 i de Y .

Aquest model, base de molts altres desenvolupats posteriorment, ha estat molt aplicat per a descriure el comportament dels sistemes anaeròbics. La Taula 2.5 recull una sèrie de dades bibliogràfiques trobades per a diferents autors que l'empren. En aquesta Taula, pot observar-se, per exemple, que la μ_m per al midó i la pectina són força més elevades que per a la cel·lulosa, com ja s'havia comentat en la secció 2.2.2.

Per al cas dels acetògens productors d' H_2 , les μ observades oscil·len entre 0.1 i 1.0 h^{-1} (A. W. Lawrence i P. L. McCarty, 1969; S. Nagai i N. Nishio, 1989).

Tot i que hi ha metanògens amb una μ força elevada (W. J. Jones et al., 1983), els seus valors normals oscil·len entre les 10^{-3} i les $10^{-2} h^{-1}$. Igualment, les velocitats específiques de consum de substrat són de l'ordre de $10^{-2} - 10^{-3} \text{ mol}_{\text{acetat}}/(\text{g}_{\text{cel}} \cdot h)$, el que suggereix que el substrat consumit és majoritàriament metabolitzat a CH_4 i CO_2 , sense intervenir gaire en el creixement cel·lular (S. Nagai i N. Nishio, 1989).

TAULA 2.5. Constants cinètiques per al model de Monod.

Microorganisme	pH	T (°C)	Aliment	μ_m (h ⁻¹)	Ks (mg _{DQO} /l)	Y (kg _{SVS} /kg _{DQO})	Referència
metanògens	-	35	acetat	0.014	165	0.04	A. W. Lawrence i P. L. McCarty (1969)
metanògens	-	35	propionat	0.013	60	0.042	A. W. Lawrence i P. L. McCarty (1969)
metanògens	-	35	butirat	0.015	13	0.047	A. W. Lawrence i P. L. McCarty (1969)
metanògens	-	37	glucosa	0.14	642	0.04	F. G. Pohland i S. Ghosh (1971 ^a)
metanògens	-	35	acetat	0.02	4200	0.28	S. Ghosh i D. L. Klass (1978)
acidògens	-	35	glucosa	0.30	370	0.14	S. Ghosh i D. L. Klass (1978)
acidògens	-	35	fangs de depuradora	0.16	18300	0.28	S. Ghosh i D. L. Klass (1978)
acidògens	-	35	cellulosa	0.07	30900	0.13	S. Ghosh i D. L. Klass (1978)
metanògens	-	36	glucosa	0.018	395	-	M. L. Massey i F. G. Pohland (1978)
<i>Clostridium cellulolyticum</i>	-	35	pectina	0.37	-	-	L. M. Rode et al., (1981)
acetògens	-	35	-	0.08	200	0.15	M. Henze i P. Harremoës (1983)
metanògens	-	35	-	0.017	50	0.03	M. Henze i P. Harremoës (1983)
cultiu mixt	-	35	-	0.017	-	0.18	M. Henze i P. Harremoës (1983)
acidògens	-	-	-	1.25	23	0.17	M. Pichon (1984)
metanògens	-	-	-	0.14	600	0.04	M. Pichon (1984)
-	-	mesòfila acètic	-	0.37·10 ⁻⁴	612	-	K. Tanaka et al., (1984)
<i>Clostridium cellulolyticum</i>	7.0	37	cellulosa MN 300	0.03	-	0.19	J. Giallo et al., (1985)
<i>Clostridium cellulolyticum</i>	4.3	60	midó	0.46	-	-	H. Hyun i J. G. Zeikus (1985)
<i>Clostridium cellulolyticum</i>	6.1	65	midó	0.17	-	-	H. Hyun i J. G. Zeikus (1985)

A. W. Lawrence i P. L. McCarty (1969) també han trobat els coeficients d'extinció de cultius metanogènics a 35 °C. Així, per a la degradació de l'acetat, propionat, i butirat, obtenen els valors respectius de b , de $6.25 \cdot 10^{-4} \text{ h}^{-1}$, $4.17 \cdot 10^{-4} \text{ h}^{-1}$, i $1.13 \cdot 10^{-3} \text{ h}^{-1}$.

2.4.2. Cinètica de Monod amb inhibició del substrat o del producte.

S'ha comentat en les seccions 2.2.3.3 i 2.2.3.7 que els AGV, en especial en forma no dissociada, freqüentment provoquen inhibició (R. J. Zoetemeyer et al., 1982^b; A. Nanba et al., 1983). El mateix succeeix amb molts altres compostos. Sovint, fins i tot un excés de substrat, com la glucosa, inhibeix el creixement celular. Quan el substrat a digerir és tòxic o inhibidor, μ passa per un màxim, menor al valor que tindria si no hi hagués inhibició. A partir d'aquest màxim, les velocitats específiques de creixement celular i d'eliminació de substrat disminueixen en augmentar la concentració de substrat. En aquestes situacions l'aplicació del model de Monod presenta certs problemes (I. De la Torre i G. Goma, 1981; R. J. Zoetemeyer et al., 1982^c), i molts autors el modifiquen per a tenir en compte la inhibició del substrat (V. H. Edwards, 1970; F. E. Mosey, 1983^c; D. M. Philbrook i C. P. L. Jr. Grady, 1985).

Una de les expressions més conegudes és la que proposà Haldane, l'any 1930 (V. H. Edwards, 1970), desenvolupada posteriorment per J. F. Andrews (1972) per als àcids acètic i propiònic no dissociats:

$$\mu = \frac{\mu_m \cdot S}{K_s + S + S^2/K_i} = \frac{\mu_m}{K_s/S + 1 + S/K_i} \quad (2.24)$$

on K_i és la constant d'inhibició del substrat en mol/l, i μ_m és la màxima velocitat específica de creixement celular en absència d'inhibidors, en unitats de t^{-1} . Amb aquesta equació s'ha descrit el creixement sobre glucosa d'una població mixta d'acidògens, obtenint (R. J. Zoetemeyer et al., 1982^b): $\mu_m = 1.16 \text{ h}^{-1}$, $K_s = 8.3 \text{ mmol/l}$, i $K_i = 27 \text{ mmol/l}$.

Per a la inhibició provocada per el producte, l'expressió més emprada és (A. Nanba et al., 1983):

$$\mu = \frac{\mu_m \cdot S}{(K_s + S) \cdot [1 + (P/K_p)^n]} \quad (2.25)$$

on n és l'exponent d'inhibició, P és la concentració de producte en mol/l, i K_p és la constant d'inhibició del producte en mol/l.

Si $S \gg K_s$, llavors pot posar-se (A. Nanba et al., 1983):

$$\mu = \frac{\mu_m}{1 + (P/K_p)^n} \quad (2.26)$$

Aquest és el cas del creixement del *Propionibacterium shermanii* en glucosa. L'acètic i propiònic produïts inhibeixen el creixement, i s'ha trobat, per a l'àcid acètic: $\mu_m = 0.169 \text{ h}^{-1}$, $K_p = 692 \text{ mmol/l}$, i $n = 2$; i per al propiònic no dissociat: $\mu_m = 0.169 \text{ h}^{-1}$, $K_p = 2 \text{ mmol/l}$ i $n = 1$ (A. Nanba et al., 1983).

Normalment, μ és inversament proporcional a la concentració de producte, a l'igual de la velocitat d'utilització de substrat. Ara bé, també s'han descrit comportaments anòmals, com ara l'augment en la velocitat de formació d'àcid acètic en disminuir μ en *Acetobacter aceti* i *Clostridium Thermocellum* (R. Bar et al., 1987).

S. Oi et al. (1984^a) avaluen l'acumulació d'AGV dividint la digestió de la glucosa en dues parts: formació d'AGV i formació de biogàs. Així, la velocitat d'utilització del substrat s'expressa com:

$$\frac{dS}{dt} = - \frac{C_1 \cdot X \cdot S}{K_s + S} \quad (2.27)$$

mentre que la velocitat de formació de gas s'expressa com:

$$\frac{dG}{dt} = - \frac{C_2 \cdot X \cdot A}{K_g + A} \quad (2.28)$$

on A és la concentració d'AGV, G és la concentració de gas produït, C_1 i C_2 són les respectives constants cinètiques experimentals del consum de substrat i formació de biogàs, en unitats de t^{-1} , i K_a i K_g són les constants de saturació per a la formació d'àcids i gas respectivament, en unitats de concentració.

D'aquesta manera, pot expressar-se la velocitat d'acumulació d'AGV, com:

$$\frac{dA}{dt} = \frac{C_1 \cdot X \cdot S}{K_a + S} - \frac{C_2 \cdot X \cdot A}{K_g + A} - f(A) \quad (2.29)$$

on $f(A)$ representa la concentració d'AGV que ajusta les diferències entre les dades teòriques i les experimentals, en unitats de concentració partit de temps. Segons S. Oi et al. (1984^a), les constants K_a , K_g , C_1 , C_2 , i $f(A)$ es calculen gràficament.

Aquests models s'han aplicat a la inhibició provocada per molts compostos (R. Moletta et al., 1986; M. T. Suidan et al., 1988).

2.4.3. Cinètica de primer ordre per al substrat.

J. T. Pfeffer (1974), en veure que l'equació de Monod no se li ajustava a les dades, va emprar l'expressió general d'una cinètica de primer ordre. De manera que si S és la concentració de substrat a un temps t, la velocitat volumètrica d'utilització de substrat, (dS/dt) , ve donada per l'expressió:

$$(dS/dt) = - k \cdot S \quad (2.30)$$

on k és la constant de velocitat en unitats de t^{-1} .

Integrant aquesta expressió, s'obté:

$$S = S_0 \cdot \exp(-k \cdot t) \quad \text{ò} \quad \ln(S/S_0) = -k \cdot t \quad (2.31)$$

Així, si es representa $\ln(S/S_0)$ en front del temps, s'obté k . Ara, substituint de l'equació 2.19, i per a les condicions límit: $t = 0$, $B = 0$; i $t = \infty$, $B = B_0$, s'obté (S. Oi et al., 1985):

$$B = B_0 \cdot [1 - \exp(-k \cdot t)] \quad \text{ò} \quad \ln[(B_0 - B)/B_0] = -k \cdot t \quad (2.32)$$

Aquest model s'ha aplicat a la digestió de molts tipus de residus (J. T. Pfeffer, 1974; J. A. Eastman i J. F. Ferguson, 1981; W. J. Jewell, 1982; L. E. Ripley i W. C. Boyle, 1983; S. G. Pavlostathis i J. M. Gossett, 1985; J. Mata-Àlvarez i J. S. González-González, 1989).

Segons E. C. Clausen et al. (1977), aquest model és preferible a aquells en que els coeficients depenen de la concentració, o a aquells en que cal conèixer la concentració de microorganismes per a determinar els coeficients, especialment per a residus agrícoles o urbans. Segons L. E. Ripley i W. C. Boyle (1983), el model de primer ordre és força simple tant pel que fa a l'estimació de paràmetres com al càlcul matemàtic.

2.4.4. Cinètica de primer ordre per al substrat i per a la biomassa.

L'expressió que regeix aquests models afegeix la concentració de microorganismes a l'expressió 2.30; és a dir, és (A. Rozzi, 1984):

$$(dS/dt) = k \cdot S \cdot X \quad (2.33)$$

P. Sriprasertsak et al. (1985) representen la reducció de DQO mitjançant aquest model, al que inclouen un paràmetre, S^* , que representa la DQO no descomponible. Així, si K_L és la constant de velocitat de reducció de DQO, l'expressió 2.33 quedarà com:

$$- (dS/dt) = K_L \cdot X \cdot (S - S^*) \quad (2.34)$$

Expressió que, integrada, presenta la forma següent:

$$S = S^* + (S_0 - S^*) \cdot \exp(-K_L \cdot X \cdot t) \quad (2.35)$$

P. Llabrés-Luengo i J. Mata-Àlvarez (1988), en experiments d'hidròlisi en els que arrosseguen microorganismes, proven els models de Monod, de primer ordre, i de Hashimoto. En veure que cap d'ells s'ajusta a les dades experimentals, proposen un model de primer ordre per al substrat i per a la biomassa, amb inhibició del substrat. Aquest model el representen per l'expressió:

$$(dS/dt) = k \cdot S \cdot X/A \quad (2.36)$$

on S ve donat en $mg_{SV}/l_{substrat}$, t en dies, X en mg_{SVS}/l , A, que és la concentració d'AGV en el líquid (responsable de la inhibició, segons els autors), en mg_{AGV}/l , i k en $dies^{-1}$. Els autors segueixen el model matemàtic amb un balanç d'AGV. En aquest balanç postulen que la velocitat d'acumulació d'AGV en l'hidrolitzador és igual a la velocitat de generació d'AGV, per degradació del substrat, menys llur arrossegament:

$$(dA/dt) = - V_r \cdot (dS/dt) - A/TRH \quad (2.37)$$

on V_r és un factor que iguala les unitats de concentració de sòlids i àcids, assumint que 1 mg_{SV} degradat proporciona 1 mg_{AGV} . Aquest factor és el quocient entre el volum de treball de l'hidrolitzador i el contingut en líquid:

Finalment, completen el model, amb un balanç de microorganismes:

$$(dX/dt) = - f \cdot X/TRH \quad (2.38)$$

on f és un coeficient associat a la velocitat de creixement bacterià i al seu arrossegament.

Amb aquest model, i la tècnica d'optimització de Marquard modificada (K. J. Kennedy i J. E. Gentle, 1980), els autors ajusten les dades demostrant la bondat del model, ja que k varia molt

lentament amb el TRH (12.1 - 15.4). Els valors que els autors troben per al coeficient f es situen en 0.34 - 0.80, on els valors més alts corresponen a les velocitats de recirculació superiors, que permeten l'arrossegament de microorganismes adherits. k i f augmenten amb la temperatura des de 9.01 i 0.39 (a 20 °C), fins a 19.63 i 0.61 (a 44 °C) respectivament, per a un TRH de 5 dies.

Els valors obtinguts pels autors, de la constant ajustada ($r = 0.99$) segons la llei d'Arrhenius (equació 2.1), corresponen a l'equació:

$$k = 193600 \cdot \exp[-24.26/(8.314 \cdot T)] \text{ dies}^{-1} \quad (2.39)$$

en la qual, la temperatura (T) ha de venir donada en °C.

2.4.5. Cinètica de Monod expandida (Cinètica de Contois).

Reconeixent que les limitacions de transferència de massa poden provocar canvis en la μ , segons la concentració de microorganismes, D. E. Contois (1959) proposà el següent model de creixement bacterià, basat en el model de Monod:

$$\mu = \frac{\mu_m \cdot S}{K_c \cdot X + S} \quad (2.40)$$

on K_c és un paràmetre de creixement.

Aquest model de Contois no ha estat directament aplicat a la digestió anaeròbica, però ha servit de base al model desenvolupat per Y. R. Chen i A. G. Hashimoto (1979), i d'altres (L. E. Ripley i W. C. Boyle, 1983).

L'expressió matemàtica bàsica del model de Y. R. Chen i A. G. Hashimoto (1979), és:

$$\frac{\mu}{\mu_m} = \frac{S/S_o}{K + (1 - K) \cdot S/S_o} \quad (2.41)$$

on K és una constant cinètica adimensional.

Combinant les equacions 2.10 i 2.17, amb la 2.41, i menyspreant el terme d'extinció de microorganismes, b , s'arriba a:

$$\frac{dS}{dt} = \mu_K \frac{S/S_o}{K + (1 - K) \cdot S/S_o} \quad (2.42)$$

on μ_K és $-\mu_m \cdot X/Y$. De manera que per a una operació semi-contínua pot suposar-se que X és aproximadament constant, i per tant μ_K també.

Aquesta expressió cinètica s'ha aplicat a la digestió de RSU (J. T. Pfeffer, 1974), de fems (Y. R. Chen i A. G. Hashimoto, 1979), d'algues (R. Samson i A. LeDuy, 1986), de lixiviat d'abocadors (J. M. Lema et al., 1987), etc. Part de les constants cinètiques trobades en la bibliografia es presenten en la Taula 2.6.

2.4.6. Cinètica de Hashimoto.

En la digestió anaeròbica, la reacció en la que el substrat és utilitzat pels microorganismes es considera com la suma de totes les reaccions catalitzades per enzims. Aquesta reacció pot descriure's per la teoria de Michaelis-Menten, com (A. G. Hashimoto et al., 1982; S. Hashimoto et al., 1982^b):

$$\frac{1}{X} \frac{dS}{dt} = \frac{k \cdot S}{K_m + S} \quad (2.43)$$

on el primer terme de la igualtat s'anomena velocitat específica d'eliminació de substrat, K_m és la constant de Michaelis-Menten, k és la màxima velocitat específica d'eliminació de substrat, i S és la concentració de substrat.

TAULA 2.6. Constants bibliogràfiques per a la cinètica de Chen i Hashimoto.

T (°C)	μm (dia^{-1})	K	Residu	Referència
35	0.28	1.18	Fruits/Verdures	A. Mtnez-Viturtia (1989)
35	0.29	1.22	Fruits/Verdures	A. Mtnez-Viturtia (1989)
35	0.33	0.26	Fangs	J. T. O'Rourke (1968)
25	0.13	0.36	Fangs	J. T. O'Rourke (1968)
20	0.11	1.03	Fangs	J. T. O'Rourke (1968)
35	0.33	0.30	RSU	J. T. Pfeffer (1974)
40	0.74	1.13	RSU	J. T. Pfeffer (1974)
45	0.77	1.26	RSU	J. T. Pfeffer (1974)
50	0.50	0.71	RSU	J. T. Pfeffer (1974)
60	0.63	0.68	RSU	J. T. Pfeffer (1974)
33	0.28	0.96	Jaç	G. R. Morris et al. (1978)
33	0.28	1.07	Jaç	G. R. Morris et al. (1978)
33	0.33	1.56	Jaç	G. R. Morris et al. (1978)
33	0.33	1.39	Jaç	G. R. Morris et al. (1978)
60	0.79	0.75	Jaç	M. P. Bryant et al. (1977)
60	0.79	1.08	Jaç	M. P. Bryant et al. (1977)
60	0.79	1.62	Jaç	M. P. Bryant et al. (1977)
60	0.79	3.59	Jaç	M. P. Bryant et al. (1977)
60	0.79	9.04	Jaç	M. P. Bryant et al. (1977)
60	0.77	0.87	Jaç	V. H. Varel et al. (1977)
60	0.77	0.93	Jaç	V. H. Varel et al. (1977)
60	0.77	1.86	Jaç	V. H. Varel et al. (1977)
60	0.77	2.90	Jaç	V. H. Varel et al. (1977)

Aplicant la hipòtesi de reacció enzimàtica, també pot escriure's (S. Hashimoto et al., 1982^b):

$$\frac{1}{X} \frac{dS}{dt} = \frac{k \cdot S/X}{(K_m) + S/X} \quad (2.44)$$

on (K_m) és la constant de Michaelis modificada.

Prenent inversos en les expressions 2.43 i 2.44, s'obté:

$$\frac{1}{(1/X)(dS/dt)} = \frac{K_m}{k} \frac{1}{S} + \frac{1}{k} \quad (2.45)$$

$$\frac{1}{(1/X)(dS/dt)} = \frac{(K_m)}{k} \frac{1}{S/X} + \frac{1}{k} \quad (2.46)$$

Dibuixant $1/S$ i X/S en front de l'invers de la velocitat específica d'eliminació de substrat, pot comprovar-se la validesa d'aquesta equació per la linealitat de les representacions. Alhora, poden obtenir-se els valors de k , K_m , i (K_m) , a partir del pendent i l'ordenada en l'origen de les rectes.

D'altra banda, les velocitats específiques de creixement celular, $(1/X)(dX/dt)$, i d'eliminació de substrat, $(1/X)(dS/dt)$, estan relacionades empíricament per l'equació 2.18, la qual pot posar-se com (S. Hashimoto et al., 1982^b):

$$\frac{1}{X} \frac{dX}{dt} = Y \frac{1}{X} \frac{dS}{dt} - b \quad (2.47)$$

Així, dibuixant $(1/X)(dS/dt)$ en front de $(1/X)(dX/dt)$, poden determinar-se els valors de Y i de b .

La velocitat específica de producció de gas, $(1/X)(dG/dt)$, també pot relacionar-se amb la velocitat d'eliminació de substrat i amb la

velocitat de creixement celular de la següent manera (A. G. Hashimoto et al., 1982; S. Hashimoto et al., 1982^b):

$$\frac{1}{X} \frac{dG}{dt} = a \frac{1}{X} \frac{dS}{dt} + b' \quad (2.48)$$

$$\frac{1}{X} \frac{dG}{dt} = a' \frac{1}{X} \frac{dX}{dt} + b'' \quad (2.49)$$

on a , a' , b' , i b'' són constants cinètiques experimentals que poden trobar-se representant gràficament $(1/X)(dS/dt)$ i $(1/X)(dX/dt)$ en front de $(1/X)(dG/dt)$.

Per a una digestió en discontinu, els valors de la velocitat específica d'eliminació de substrat poden calcular-se a partir de corbes de creixement substrat-microorganismes. Així, per a dos punts de la corba, A_1 i A_2 , de temps de digestió t_1 i t_2 , concentració de biomassa X_1 i X_2 , i concentració de substrat S_1 i S_2 , respectivament; la velocitat específica d'eliminació de substrat, pot expressar-se com (S. Hashimoto et al., 1982^b):

$$\frac{1}{X} \frac{dS}{dt} = - \frac{2}{S_1 + S_2} \frac{S_2 - S_1}{t_2 - t_1} \quad (2.50)$$

Els valors de la velocitat específica de creixement celular i de producció de gas poden calcular-se emprant expressions similars.

Per a una digestió semi-contínua, $(1/X)(dS/dt)$ pot calcular-se a partir de les dades de temps-substrat. Per això, cal considerar que un volum, v , de barreja del digestor és desplaçat diàriament per un volum igual de barreja alimentada. Així, menyspreant l'efecte brusc del moment en que s'alimenta el substrat, el balanç diari de substrat per a l'estat no estacionari del sistema, ve donat per l'expressió (S. Hashimoto et al., 1982^b):

$$V \cdot (dS/dt)_v = v \cdot S_E - v \cdot S - V \cdot (dS/dt) \quad (2.51)$$

on $(dS/dt)_v$ és la variació en la concentració de COT en el digestor, dS/dt és la velocitat d'eliminació de COT en el digestor, v és el volum alimentat o eliminat del digestor, S_{∞} és la concentració de COT en la barreja alimentada, i V és el volum del digestor.

Si la concentració de biomassa i substrat en el digestor després d'alimentar són X_0 i S_0 respectivament, i les corresponents concentracions a les 24 h són X i S ; els valors de $(dS/dt)_v$ i de X , en 1 dia, poden expressar-se com (S. Hashimoto et al., 1982^b):

$$(dS/dt)_v = (S - S_0) \quad (2.52)$$

$$X = (X_0 + X)/2 \quad (2.53)$$

A més, si les concentracions de biomassa i substrat en el digestor abans d'alimentar són X_1 i S_1 respectivament; és obvi que els valors de X_0 i S_0 poden obtenir-se de les equacions (S. Hashimoto et al., 1982^b):

$$S_0 = [v \cdot S_{\infty} + (V - v) \cdot S_1]/V \quad (2.54)$$

$$X_0 = [(V - v) \cdot X_1]/V \quad (2.55)$$

A partir dels valors de S_1 , X_1 , S_{∞} , S , i X poden calcular-se els valors de $(dS/dt)_v$ i X emprant les equacions 2.52 i 2.53. Els valors diaris de $(1/X)(dS/dt)$, també poden obtenir-se combinant les expressions 2.51, 2.52, i 2.53, amb les que s'arriba a:

$$\frac{1}{X} \frac{dS}{dt} = \frac{2 \cdot [v \cdot (S_{\infty} - S)/V - (S - S_0)]}{X_0 + X} \quad (2.56)$$

D'altra banda la velocitat específica de creixement celular pot calcular-se mitjançant un balanç diari de biomassa en el digestor (S. Hashimoto et al., 1982^b):

$$V \cdot (dX/dt)_v = v \cdot X + V \cdot (dX/dt) \quad (2.57)$$

on $(dX/dt)_v$ és el canvi de la concentració biomàssica en el digestor, i dX/dt és la velocitat de creixement microbià dins del digestor.

Ara, si la concentració de biomassa en el digestor després d'alimentar és X_0 , i a les 24 h és X , el valor de $(dX/dt)_v$ per dia, pot expressar-se com (S. Hashimoto et al., 1982^b):

$$(dX/dt)_v = (X - X_0) \quad (2.58)$$

substituint el valor de X_0 de l'equació 2.55, s'obté:

$$(dX/dt)_v = X - [(V - v) \cdot X_1]/V \quad (2.59)$$

de manera que l'expressió 2.57 pot posar-se com:

$$dX/dt = X - [(V - v) \cdot X_1 + v \cdot X]/V \quad (2.60)$$

Tenint en compte l'equació 2.53, la velocitat específica de creixement per dia, pot posar-se com (S. Hashimoto et al., 1982^b):

$$\frac{1}{X} \frac{dX}{dt} = \frac{2 [X - ((V - v) \cdot X_1 + v \cdot X)/V]}{X_0 + X} \quad (2.61)$$

2.4.7. Cinètica per a digestors de pel·lícula.

S'ha desenvolupat molts models cinètics per a digestors de FA, de llit expandit, de llit fluïditzat; i en general, per a digestors de biopel·lícula. En aquests models es consideren dos processos bàsics: la difusió del substrat des de la fase líquida a l'interior de la biopel·lícula, i la conversió del substrat pels bacteris en l'interior d'aquesta.

Així, per exemple, A. D. Meunier i K. J. Williamson (1981^a) empen la llei de Fick per a expressar la difusió, i l'equació de Monod per a expressar la conversió del substrat. El resultat és un sistema d'equacions simplificades, que cal resoldre per iteració simultània:

$$J_o = \left[2 K \cdot X_c \cdot D_c \cdot \left[S_s + K_s \cdot \ln \frac{K_s}{K_s + S_s} \right] \right]^{\frac{1}{2}} \quad (2.62)$$

$$J_o = D_w \cdot (S_o - S_s) / L_w \quad (2.63)$$

on: D_c = Coeficient de difusió a través de la biopel·lícula.

D_w = Coeficient de difusió a través de l'aigua.

J_o = Flux de l'espècie química procedent del líquid.

K = Màxima velocitat d'utilització del substrat.

K_s = Coeficient de velocitat mitja.

L_w = Profunditat de la capa líquida.

S_o = Concentració de substrat en el si del líquid.

S_s = Concentració de substrat en la superfície de la biopel·lícula.

X_c = Concentració de microorganismes en la biopel·lícula.

La validesa d'aquest model ha estat provada pels propis autors en treballs a escala de planta pilot (A. D. Meunier i K. J. Williamson, 1981^b).

2.4.8. Cinètiques per a processos en dues fases.

Aquests models cinètics consisteixen, bàsicament, en la separació de les fases àcida i metanogènica.

En la degradació de la matèria orgànica, la hidròlisi també és important; i pot arribar a ésser l'etapa determinant de la velocitat global del procés. J. A. Eastman i J. F. Ferguson (1981) postulen una equació cinètica per a la velocitat d'hidròlisi, r_h , on aquesta és proporcional a la concentració de matèria orgànica particulada, S_{part} , mitjançant una constant de velocitat d'hidròlisi de primer ordre, k_h :

$$r_h = k_h \cdot S_{part} \quad (2.64)$$

En cultius experimentals, els autors troben un valor per a k_h ,

que varia amb el pH, de 0.125 h^{-1} a 3 dies^{-1} , a 35°C .

El substrat resultant de la hidròlisi segueix la seqüència de degradació fins a àcid acètic, producte final de la fase àcida. Aquesta complexa reacció es simula tradicionalment amb l'aproximació de Monod (M. Henze i P. Harremoës, 1983):

$$\mu_a = \mu_{m,a} \frac{S_a}{S_a + K_{s,a}} \quad (2.65)$$

$$r_a = \frac{\mu_{m,a}}{Y_a} \frac{S_a}{S_a + K_{s,a}} X_a \quad (2.66)$$

on r és la velocitat d'eliminació de substrat per unitat de biomassa, i el subíndex a es refereix a la fase àcida fins a la formació d'àcid acètic.

El darrer pas de la fermentació és la reducció de l'àcid acètic (S_m) a CH_4 , a càrrec dels metanògens. Aquesta reacció també es simula normalment amb l'expressió de Monod (M. Henze i P. Harremoës, 1983):

$$\mu_m = \mu_{m,m} \frac{S_m}{S_m + K_{s,m}} \quad (2.67)$$

$$r_m = \frac{\mu_{m,m}}{Y_m} \frac{S_m}{S_m + K_{s,m}} X_m \quad (2.68)$$

on ara, el subíndex m indica metanogènesi.

H. Weber et al. (1984) han trobat en cultius mixtes, que la velocitat d'utilització d'acetat, r_m , en la metanogènesi d'una digestió anaeròbica en dues fases està entre 0.17 i 0.5 h^{-1} .

J. Mata-Àlvarez (1987) considera que la hidròlisi, que només té lloc a l'hidrolitzador, segueix una cinètica de primer ordre; és a

dir, que la velocitat d'eliminació de sòlids volàtils biodegradables (SVB) és proporcional a la seva concentració, la qual expressa en mg SVB/mg pes inicial de la mostra. Així:

$$r_H = k_H \cdot (SVB/100) \quad (2.69)$$

Com la velocitat d'hidròlisi depèn del pH (J. A. Eastman i J. F. Ferguson, 1981), l'autor expressa k_H , com:

$$k_H = k_{H,0} \cdot [-0.5 \cdot (pH_H)^2 + 6.1 \cdot pH_H - 17.6] \quad (2.70)$$

on $k_{H,0}$ és la constant d'hidròlisi que no depèn del pH.

Com la majoria d'autors, J. Mata-Àlvarez (1987) considera que la cinètica metanogènica segueix una equació de Monod simplificada, però la metanogènesi pot donar-se en l'hidrolitzador i en el metanitzador, si la concentració d'AGV és prou baixa. Les equacions cinètiques que proposa per a l'etapa metanogènica són, per a l'hidrolitzador (H) i per al metanitzador (M), respectivament:

$$r_{m,H} = \frac{k_{m,H} \cdot S_H \cdot X_H}{K_{S,m} + S_H} \quad (2.71)$$

$$r_{m,M} = \frac{k_{m,M} \cdot S_M \cdot X_M}{K_{S,m} + S_M} \quad (2.72)$$

L'autor simplifica el model del metanitzador considerant que la concentració de microorganismes és constant amb el temps, i igual a $X_M = 15000$ mg/l, la qual cosa és vàlida per a metanitzadors d'alta velocitat, amb microorganismes fixats, en operació estacionària.

L'equació del rendiment proposada per a l'hidrolitzador, és (J. Mata-Àlvarez, 1987):

$$r_H = Y \cdot r_{m,H} - b_H \cdot X_H \quad (2.73)$$

i el valor de la màxima velocitat d'eliminació de substrat, en funció

del pH, per a l'hidrolitzador, es calcula com:

$$k_{m,H} = k_{m,H,0} \cdot [-0.501 \cdot (\text{pH}_H)^2 + 7.319 \cdot \text{pH}_H - 25.701] \quad (2.74)$$

mentre que per al metanitzador:

$$k_{m,M} = k_{m,M,0} \cdot [-0.501 \cdot (\text{pH}_M)^2 + 7.319 \cdot \text{pH}_M - 25.701] \quad (2.75)$$

Per arribar a aquestes expressions, l'autor extreu les següents constants numèriques de la bibliografia (M. Henze i P. Harremoës, 1983; F. E. Mosey, 1983^c):

$$\begin{aligned} k_{H,0} &= 3 \text{ dies}^{-1} & K_{S,M} &= 400 \text{ mg/l} \\ b_H &= 0.02 \text{ dies}^{-1} & Y &= 0.04 \text{ mg/(mg-dia)} \\ k_{m,H,0} &= k_{m,M,0} = 7 \text{ mg}_{\text{AGV}}/(\text{mg}_{\text{biomassa}} \cdot \text{dia}) \end{aligned}$$

i pren com a condicions inicials de la seva modelització:

$$\begin{aligned} ST_0 &= 90 \% & SV_0 &= 80 \% \\ X_{H,0} &= 10 \text{ mg/l} & X_{M,0} &= X_M = 15000 \text{ mg/l} \\ SVB_0 &= 35 \% \end{aligned}$$

L'autor fa un balanç d'AGV en l'hidrolitzador amb quatre termes: velocitat d'acumulació d'AGV, entrada (S_a) i sortida (S_e) d'AGV, i generació d'AGV; amb el que arriba a l'expressió:

$$\frac{dS_a}{dt} = \frac{S_a - S_e}{TRHH} + \frac{10 \cdot k_H \cdot SVB}{W_v} - \frac{k_{m,H} \cdot S_a \cdot X_H}{K_{S,M} + S_a} \quad (2.76)$$

on W_v representa el volum d'aigua afegit per gram de substrat alimentat inicialment.

El balanç d'AGV en el metanitzador és semblant, i ara el terme de generació és el corresponent a la conversió en CH_4 :

$$\frac{dS_e}{dt} = \frac{S_a - S_e}{TRHM} - \frac{k_{m,M} \cdot S_e \cdot X_M}{K_{S,M} + S_e} \quad (2.77)$$

Per a la fase metanogènica també s'han plantejat models amb inhibició per AGV; com és el cas del plantejat per P. Llabrés-Luengo i J. Mata-Àlvarez (1988) per al cas de la digestió seca.

Cal recordar que per a qualsevol model cinètic, cada substrat proporcionarà uns paràmetres diferents.

3. OBJECTIUS

Considerant la informació de la secció 2, i la gran quantitat de tractaments existents abans de la disposició final d'un residu, s'ha triat la digestió anaeròbica com a sistema depurador de residus. Aquest tractament, que per la diversitat i contrarietat de resultats entre els diferents autors sembla que no ha estat prou estudiat, permet la recuperació energètica de bona part d'aquest residu.

L'impacte provocat pels residus orgànics en el medi ambient, especialment els provinents dels sectors agrícola i ramader, és força elevat. Per això, d'entre tots els residus susceptibles d'ésser digerits, s'ha escollit el jaç de vaca, per a experimentar en la seva depuració anaeròbica. La composició d'aquest residu, palla i excrement boví, permet extrapolar molts resultats al tractament de residus agrícoles com la palla de cereal, de la qual en tenim un gran excedent al nostre país.

Triats aquests dos elements, el primer objectiu d'aquest treball és comparar els sistemes discontinus de digestió anaeròbica, en una i en dues fases per a un jaç simulat. Tot seguit, passar a estudiar la digestió anaeròbica en el sistema que millors resultats proporcioni, ajustant un model cinètic a les dades experimentals. L'ajust permetrà obtenir unes condicions òptimes d'operació, especialment pel que fa al TRHH i a la humitat.

El següent objectiu és la caracterització del residu sòlid estabilitzat, i valorar la possibilitat de la seva aplicació a les terres de conreu, si el seu valor agronòmic és prou elevat.

El darrer objectiu d'aquest treball és el disseny i construcció d'una planta pilot discontinua per a aplicar les condicions òptimes d'operació a un residu real (jaç), i comprovar la bondat del model prèviament ajustat.

4. INSTALLACIÓ EXPERIMENTAL

Per a realitzar aquest treball experimental s'han emprat quatre processos de digestió anaeròbica diferents amb les respectives instal·lacions. Aquestes instal·lacions són les que es descriuen en les quatre seccions següents.

4.1. PROCÉS EN UNA FASE AMB RECIRCULACIÓ DE LIXIVIAT.

Per a l'estudi d'aquest procés es disposa de quatre sistemes idèntics, esquematitzats en la Figura 4.1, en els quals poden distingir-se els subsistemes que es detallen a continuació.

4.1.1. Sistema digestor.

El sistema digestor està format per quatre reactors metàl·lics (a) de 220 l de capacitat cadascun. L'interior d'aquests reactors allotja un recipient plàstic (b), perfectament encaixat, per tal d'evitar la corrosió de les parets metàl·liques. La part inferior de cada reactor conté una base inclinada de ciment (c), damunt la qual reposen pedres de riu (d) fins a una alçada de 30 cm. Aquest drenatge afavoreix el desplaçament per gravetat del líquid lixiviat.

En la part superior dels digestors s'assenta una tapa metàl·lica (e), que només s'obre per a efectuar les operacions de càrrega i descàrrega del material a digerir. Una junta de silicona col·locada entre el reactor i la tapa, i la brida metàl·lica que tanca el digestor, asseguren la seva estanqueïtat.

Cadascuna de les tapes incorpora dues boques amb sengles vàlvules. Una d'aquestes boques (f) permet l'addició de nutrients i/o solució també, mentre que l'altra (g) està comunicada amb el sistema de mesura de gas (part dreta de la Figura 4.1). Aquestes boques, igual que totes les perforacions realitzades en els digestors per a la instal·lació de canonades, disposen de les respectives juntes de

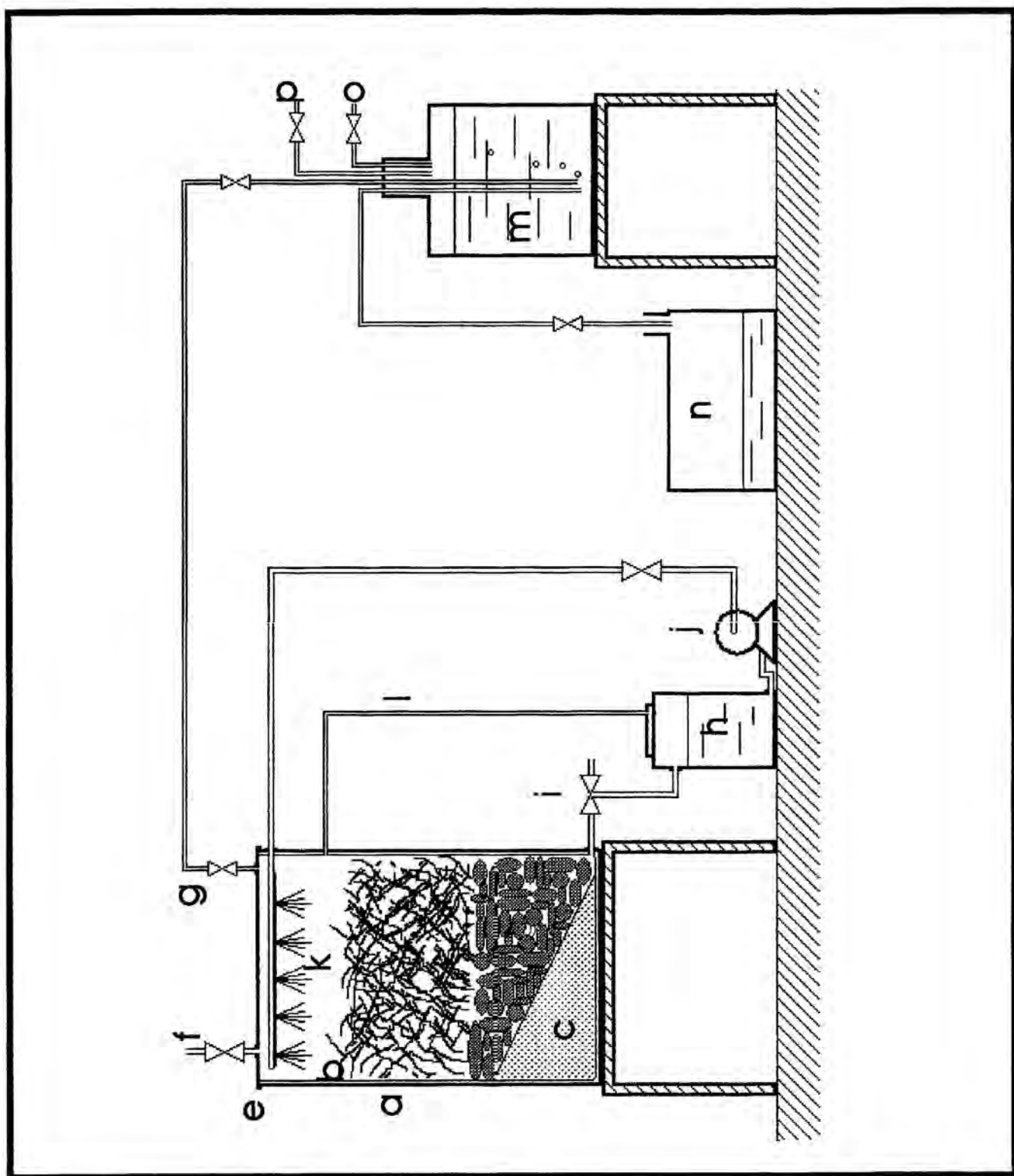


Figura 4.1. Esquema del procés emprat per a treballar en una fase amb recirculació de lixiviat.

goma de silicona per a impedir fuites.

La canonada emprada en aquesta instal·lació està construïda en tub rígid de PVC de 1/2" de diàmetre nominal. Les vàlvules emprades són de bola, i construïdes també en PVC rígid. La unió entre aquests dos elements està encolada amb adhesiu ASADUR 90381; per bé que la part central de les vàlvules, on s'hi localitza una junta de neoprè, és roscable.

4.1.2. Sistema de recirculació del lixiviat.

Al fons dels digestors, on acaba el pendent de la base de ciment, està emplaçada la sortida del líquid lixiviat, el qual va a parar a un dipòsit plàstic (h) de 5 l de capacitat que evita que la bomba treballi sense càrrega. Aquest dipòsit auxiliar està situat a un nivell inferior al dels digestors per tal d'afavorir la sortida del líquid lixiviat. Entre la sortida del digestor i l'entrada d'aquest petit dipòsit, hi ha instal·lada una vàlvula de tres vies (i) que permet la presa de mostra del líquid lixiviat.

De la part inferior del dipòsit auxiliar surt una conducció, que es prolonga fins a la bomba de recirculació (j), la qual impulsa el fluid cap a la part superior del digestor. A l'entrada d'aquest corrent al digestor, hi ha instal·lat un sistema de dispersió del líquid (k), que permet una distribució més o menys uniforme del líquid sobre el contingut del digestor. El diàmetre dels orificis extrems del distribuïdor, esquematitzat

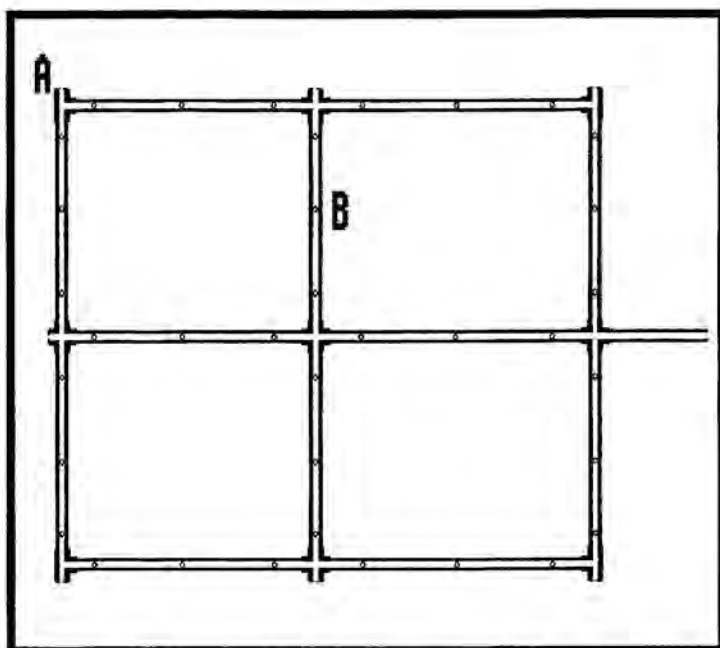


Figura 4.2. Esquema del distribuïdor de líquid.

en la Figura 4.2, (A) és de 10 mm, mentre que el dels orificis de la conducció (B) és de 4 mm.

La tapa del recipient auxiliar està proveïda d'una sortida de gas, connectada a la part superior del digestor mitjançant un tub flexible (1). Aquesta conducció permet compensar les depressions ocasionades pel bombeig i facilita l'ompliment d'aquest dipòsit, tot donant sortida al gas produït en el seu interior.

Les bombes emprades per a la recirculació del líquid de lixiviat tenen una potència d'1/6 CV, i el cabal màxim de bombeig que proporcionen és de 250 l/h.

4.1.3. Sistema calefactor.

Per tal de mantenir constant la temperatura de treball, els digestors s'han allotjat en una petita habitació, aïllada amb poliestirè expandit. Aquesta habitació s'escalfa mitjançant dos calefactores d'aire, de 2000 w cadascun, els quals estan controlats per un termòmetre de contacte. El cap d'aquest termòmetre està submergit en aigua per tal d'aproximar més la seva lectura a la temperatura interior dels digestors.

4.1.4. Sistema de recollida i mesura del biogàs.

El biogàs produït en la digestió anaeròbica del residu, surt per una de les canonades superiors dels digestors (g), i es recull i mesura en un sistema clàssic de desplaçament d'aigua.

Cada digestor està connectat a un sistema independent de mesura de biogàs. En aquest sistema de desplaçament d'aigua, el biogàs entra pel fons d'un recipient de vidre (m), de 20 l de capacitat, hermèticament tancat, i ple d'aigua acídula. El biogàs pressiona el recipient, desplaçant-hi el líquid contingut a través d'un tub que va

a parar a un altre recipient (n). Aquest darrer recipient és obert; i això permet mesurar el seu contingut d'aigua; és a dir, el volum d'aigua desplaçada pel biogàs en el recipient anterior, que és igual al volum de gas produït en el digestor.

La mesura del volum d'aigua continguda en el darrer recipient es realitza amb un matràs aforat de 5 l, i les conseqüents fraccions, en probetes graduades de 2000 ml i 500 ml.

El sistema de recollida i mesura de biogàs, inclou una sortida a l'atmosfera (o) que només s'obre en el moment de tornar a omplir el recipient d'aigua, la qual cosa es realitza mitjançant el tub (p). Aquest moment en que s'evacua el gas pel tub (o), també pot aprofitar-se per a prendre mostres del biogàs produït. Quan es desitja fer-ho, es connecta el tub a una agulla hipodèrmica, la qual es clava al tap de silicona d'un petit recipient. Òbviament, per tal que hi hagi circulació de gas en aquest recipient, s'haurà de donar sortida al biogàs, i això s'aconsegueix clavant una altra agulla hipodèrmica al mateix tap amb sortida lliure.

4.2. PROCÉS EN DUES FASES.

L'operació en dues fases també s'ha dut a terme en quatre sistemes de digestió idèntics. Un d'aquests sistemes s'esquematitza en la Figura 4.3, on poden distingir-se els subsistemes que tot seguit es ressenyen.

4.2.1. Sistema digestor.

Cada sistema digestor està format per un hidrolitzador (H), que opera en flux descendent, i un metanitzador (M), que opera en flux ascendent.

4.2.1.1. Hidrolitzadors.

Els hidrolitzadors són reactors de vidre Pyrex de 6 mm de gruix, que tanquen per la part superior amb una platina esmerilada (a) construïda del mateix material que el digestor. Entre l'esmerilat de la platina i el del cos principal del reactor s'hi ha col·locat una volandera de goma de silicona (b) de 5 mm de gruix, per a evitar possibles fuites. Per tal d'impedir que la platina pugui obrir-se, s'ha fixat al reactor amb l'ajut d'una brida metàl·lica (c). Aquesta platina serveix per a efectuar les operacions de càrrega i descàrrega del sòlid a digerir.

La platina disposa de tres boques de 6 mm de diàmetre (d) amb les vàlvules corresponents. Una d'aquestes boques s'emptra per a donar sortida al biogàs produït, mentre que les altres dues sortides romanen normalment tancades. També disposa d'una boca central esmerilada (e) per a donar entrada als additius que siguin necessaris. Aquesta boca, de 15 mm de diàmetre, queda tancada per un tap de vidre esmerilat que es fixa mitjançant una petita brida metàl·lica.

L'alçada dels hidrolitzadors, sense comptar la platina, és de 55.0 cm, i llur radi interior és de 4.5 cm, el que proporciona una capacitat de 3.5 l.

A 5.0 cm de la platina, s'hi troba una boca amb una vàlvula de tres vies (f), per on entrarà el corrent recirculat del metanitzador, i des d'on pot prendre's mostra. Al bell mig de l'hidrolitzador hi ha una altra boca de 6 mm (g), amb la corresponent vàlvula. Aquesta boca permet prendre les mostres oportunes del contingut de l'hidrolitzador.

La base de l'hidrolitzador està formada per una petita conducció que acaba en una vàlvula de tres vies (h), per la qual es pot prendre mostres i procedir a la seva anàlisi, o buidar el líquid del digestor. A través d'aquesta conducció també surt el lixiviat que es recircula al metanitzador.

Els 5.0 cm inferiors dels hidrolitzadors s'han omplert amb selles ceràmiques (i) de 4.0 cm, damunt les quals, i amb l'ajut d'un

recolze moldejat a tot el perímetre del digestor (j), hi descansa una reixa plàstica (k) de 4 mm de llum de malla. Sobre aquesta reixa, i fins a una alçada de 4.0 cm, s'hi ha afegit un rebliment d'anells Raschig de 5 mm (l). Tot aquest conjunt evita l'obturbació de les conduccions de recirculació, i en especial de la bomba.

4.2.1.2. Metanitzadors.

Els metanitzadors també són reactors de vidre Pyrex de 6 mm de gruix, i tanquen per la part superior amb un tap de vidre esmerilat (m) que encaixa perfectament amb l'esmerilat del reactor. Tot i així, per a evitar que una sobrepressió el pugui obrir, també s'ha adaptat una brida plàstica (n). Aquest tap té dues boques (o) de 6 mm, amb les vàlvules corresponents; una de les quals s'emptra com a sortida de biogàs, mentre que l'altra normalment roman tancada.

L'alçada dels metanitzadors és de 55.0 cm, i llur radi interior és de 2.30 cm. En la part lateral-superior hi ha una boca (p) de 8 mm, amb una vàlvula de tres vies, per on surt l'efluent i es recircula a l'hidrolitzador. Aquesta sortida també permet prendre les mostres necessàries. Alhora, l'alçada d'aquesta boca marca el nivell de líquid en el metanitzador, de manera que el seu volum útil és de 0.8 l.

Al bell mig del metanitzador hi ha una altra boca (q) amb la vàlvula corresponent, que també permet prendre mostra del contingut del digestor.

La base del metanitzador està formada per una conducció que acaba en una vàlvula de tres vies (r), per on es poden prendre les mostres de fangs oportunes o buidar el digestor. Per aquesta mateixa conducció entra el lixiviat procedent de l'hidrolitzador.

Aquests metanitzadors són digestors híbrids, al fons dels quals s'acumula una capa de fangs (s), similar a la d'un digestor UASB, que al llarg de la fase experimental ha arribat a tenir fins a 7.5 cm d'alçada. La part superior d'aquests digestors està ocupada per un suport format amb petits fragments d'esponja de poliuretà (t), el que dona lloc a un digestor mixt UASBF.

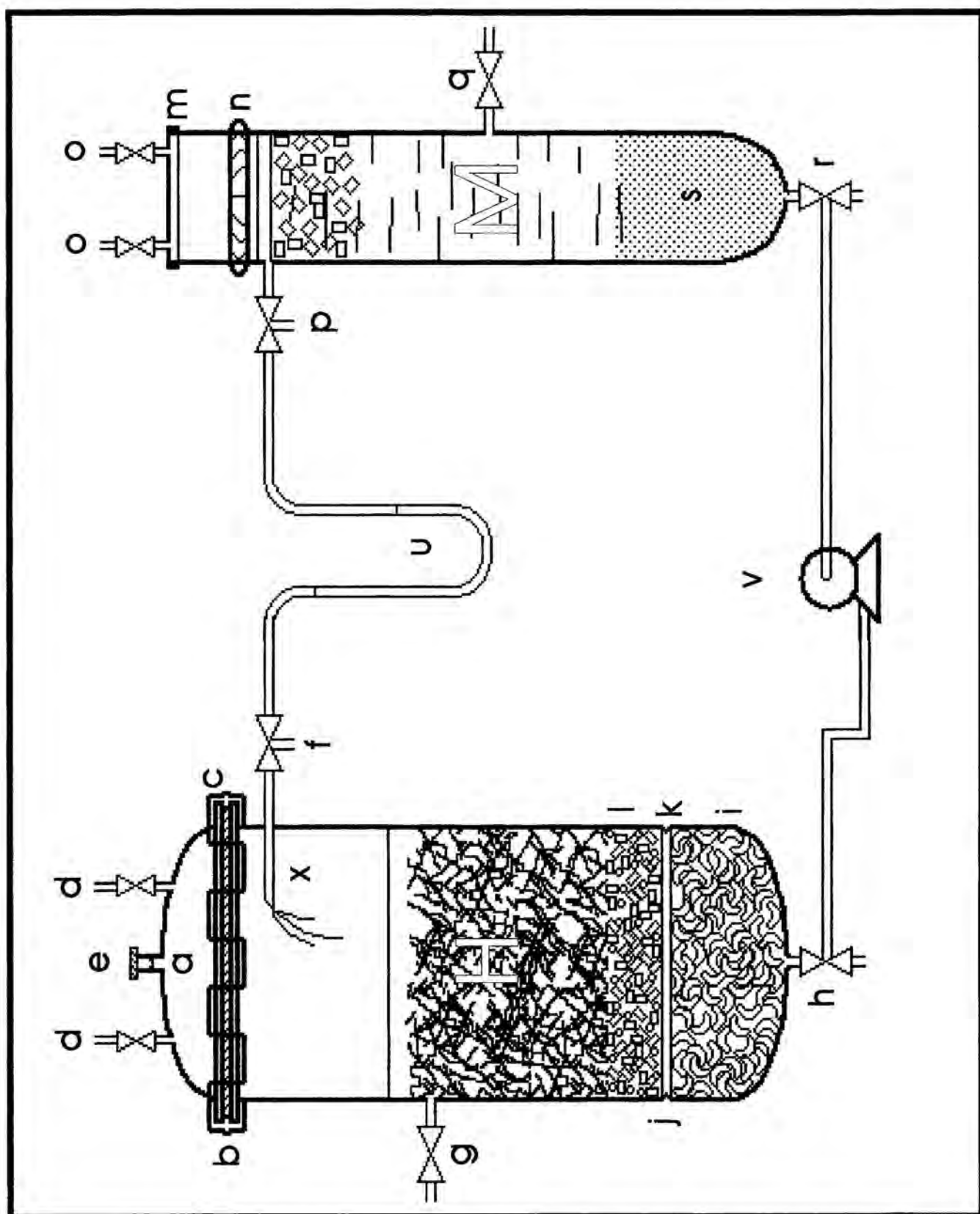


Figura 4.3. Esquema del procés emprat per a treballar en dues fases.

L'elecció de l'esponja de poliuretà i del volum que aquesta ha d'ocupar en els metanitzadors s'ha realitzat en base a un estudi efectuat, en aquest mateix departament, per A. Martínez-Viturtia i J. Mata-Àlvarez (1987), en un sistema similar al aquí detallat. Les característiques de l'esponja de poliuretà que proporciona millors resultat als autors, i que també és l'emprada en aquest treball, són les següents:

Diàmetre mig de poro:	1.50 mm
Densitat aparent:	0.0369 kg/l
% D'ocupació en metanitzador:	20 %
Volum de cada fragment:	1 cm ³

4.2.2. Sistema de recirculació del lixiviat.

La recirculació del líquid lixiviat per l'hidrolitzador es realitza mitjançant una bomba peristàltica (v) que pren el fluid de la conducció (h) i l'impulsa a través de la conducció (r) cap al metanitzador. Com el nivell del metanitzador augmenta en alimentar, el líquid d'aquest digestor sobreixeix per la sortida (p), connectada amb la boca (f) de l'hidrolitzador mitjançant un tub en forma d'U (u). Aquest tub, permanentment encebada, evita que el biogàs produït en un dels digestors passi a l'altre i la seva mesura pugui ésser errònia. Alhora, independitza la pressió d'ambdós reactors que, com es veurà més endavant, influeix el sistema de mesura de biogàs.

La presa de mostra del lixiviat dels hidrolitzadors pot realitzar-se mitjançant les vàlvules (h) o (r), i la presa de mostra de l'efluent dels metanitzadors per medi de les vàlvules (p).

Per tal que l'efluent dels metanitzadors es reparteixi millor sobre el sòlid dels hidrolitzadors, la conducció d'alimentació s'ha prolongat cap a l'interior del reactor (x). Així, l'efluent cau aproximadament al mig dels digestors, sense relliscar per la seva paret.

Donat el petit volum d'ambdós digestors, el cabal de recirculació que haurà de proporcionar la bomba (v), es fixa mitjançant un sistema format per dos temporitzadors electrònics. Aquest sistema permet regular les quatre bombes alhora; de manera que el temps de funcionament de cadascuna d'elles és exactament el mateix. El primer temporitzador activa cada mitja hora al segon, el qual posa en funcionament les bombes durant el temps pre-establert per a proporcionar el cabal de recirculació desitjat.

4.2.3. Sistema calefactor.

Tots quatre sistemes de digestió anaeròbica operen en una vitrina de portes llevadisses, convenientment segellada.

Per tal d'assolir la temperatura de treball, que és de 35 °C, s'escalfa la vitrina amb dos calefactores d'aire, de 1000 w cadascun. Aquests calefactores s'han situat un a cada extrem de la vitrina per tal d'igualar ràpidament la temperatura ambient, mercès als fluxes oposats d'aire. Alhora, llurs corrents d'aire s'han encarat cap a la part alta de la vitrina per a no sobreescalfar els digestors.

Els calefactores estan controlats per un termòmetre de contacte submergit en un recipient ple d'aigua, localitzat a la part central de la vitrina. Aquest recipient té un diàmetre idèntic al dels hidrolitzadors per tal d'aproximar més la lectura del termòmetre a la temperatura interior dels digestors. Per a aïllar més aquest recipient, s'ha situat damunt d'una petita placa de 3.0 cm de gruix de poliestirè expandit.

4.2.4. Sistema de recollida i mesura del biogàs.

Donat que el cabal de gas produït pel procés anaeròbic no és gaire elevat, aquest s'envia a l'atmosfera mitjançant una conducció flexible que surt dels digestors. Tot i això, abans d'ésser evacuat

el biogàs, s'ha instal·lat un sistema de mesura i presa de mostra, desenvolupat en aquest mateix departament (J. Mata-Àlvarez et al., 1986).

Cada digestor, bé sigui hidrolitzador o metanitzador, està connectat al corresponent sistema de mesura de biogàs. Aquest sistema està format per dues parts clarament diferenciades, com pot apreciar-se en la Figura 4.4. La primera part, segons el recorregut del biogàs, és la de la presa de mostra per a la seva anàlisi posterior. Aquesta part està formada per un baló de vidre Pyrex de 50 ml de capacitat (a) del que surten, en direcció oposada, dues petites conduccions de 6 mm (b) amb terminals corrugades (c) per a adaptar-hi un tub flexible (d) d'entrada i sortida del biogàs. Ambdós conduccions disposen també d'una vàlvula de tefló (e) de 2 mm de secció de pas. Al bell mig del baló hi ha una altra boca roscable (f), que queda segellada amb una rosca perforada SOVIREL-15 i un *septum* de goma de silicona de 4 mm de gruix. Posteriorment, aquest *septum* permetrà introduir l'agulla de la xeringa cromatogràfica per a realitzar l'anàlisi del biogàs.

Al llarg de tot el treball experimental, les vàlvules (e) romanen obertes, i només es tanquen en el moment de realitzar l'anàlisi, per tal de desconnectar-les del tub que prové del digestor i del que va al mesurador (d). D'aquesta manera, els balons poden portar-se fins al cromatògraf i evitar errors experimentals en l'anàlisi de composició del biogàs. En el moment en que els balons es desconnecten per a l'anàlisi, el biogàs es pot fer passar per dos circuits diferents, mitjançant l'adequada manipulació de les vàlvules de tres vies (g) situades abans i després dels balons. Si es substitueixen els balons per uns altres, el biogàs circularà exactament igual que abans. Però també es pot fer circular el biogàs pel "bypass" (h) instal·lat a tal efecte.

Quan el biogàs ha passat pel baló de presa de mostra, o pel "bypass", va cap a la segona part del sistema: el sistema de mesura pròpiament dit. Aquesta segona part està formada per dos vasos comunicants, construïts en vidre Pyrex de 2 mm de gruix. El diàmetre intern d'ambdós vasos és de 3.0 cm, i llur alçada és de 30.0 cm. Aquests vasos comunicants s'han omplert amb una solució de NET (i), suficientment concentrada com per a no permetre el pas de la llum al

seu través.

El vas que rep el biogàs del baló de presa de mostra (j), és tancat per la part de dalt. D'aquest vas, surt un tub de 5 mm de diàmetre en forma d'U (k), que en la seva branca més llarga (l) va a parar a l'altre vas (m), obert a l'atmosfera en la seva part superior. La branca més curta del tub (n) s'introdueix dins del primer vas i acaba eixamplant-se per a formar un petit embut (p). L'alçada d'aquest embut defineix el nivell mínim de solució de NET que ha de contenir el sistema quan les dues columnes de líquid estan anivellades (situació d'equilibri), pel seu bon funcionament.

El nivell de líquid en la branca menor (n) del tub en forma d'U, sempre roman lleugerament per sota del nivell del líquid al primer vas (j), mentre que en el segon vas (m), té lloc l'efecte contrari en la branca (l).

En un nivell lleugerament inferior al nivell màxim possible al que arribarà la solució de NET en el segon vas, s'ha instal·lat una cèl·lula fotoelèctrica (q) del tipus MKY - 7C38E, de corrent altern, que està connectada a un comptador d'impulsos (r). Al cantó de sortida del biogàs s'ha instal·lat una font lluminosa (o), a la mateixa alçada de la cèl·lula, i a 15 cm en front d'aquesta. Com es disposa de vuit sortides de gas, caldrà també vuit mesuradors de gas; per això, s'ha muntat una bateria de mesuradors i la font lluminosa ha estat un únic tub fluorescent de 40 w.

Quan el biogàs entra al primer vas (j), pressiona la solució de NET (i) cap al segon (m), en el qual aquesta augmenta de nivell. Quan arriba a l'alçada de la cèl·lula fotoelèctrica, impedeix que aquesta rebi llum del tub fluorescent, i la cèl·lula envia un senyal que el comptador enregistra com a mig impuls. En continuar la producció de biogàs, el nivell del primer vas segueix baixant, mentre que el del segon va pujant. Així, arriba un moment en que la pressió del biogàs al vas (j) és superior a la que pot suportar la columna d'aigua de la branca (l) del tub en forma d'U. En aquest moment el biogàs recollit pel vas (j) surt pel tub capilar (k), disminuint la seva pressió i augmentant el nivell de líquid en aquest vas. Quan es tornen a igualar els nivells de solució en ambdós vasos, el tub capilar torna a encebar-se. Mentrestant, baixa el nivell de la solució del segon

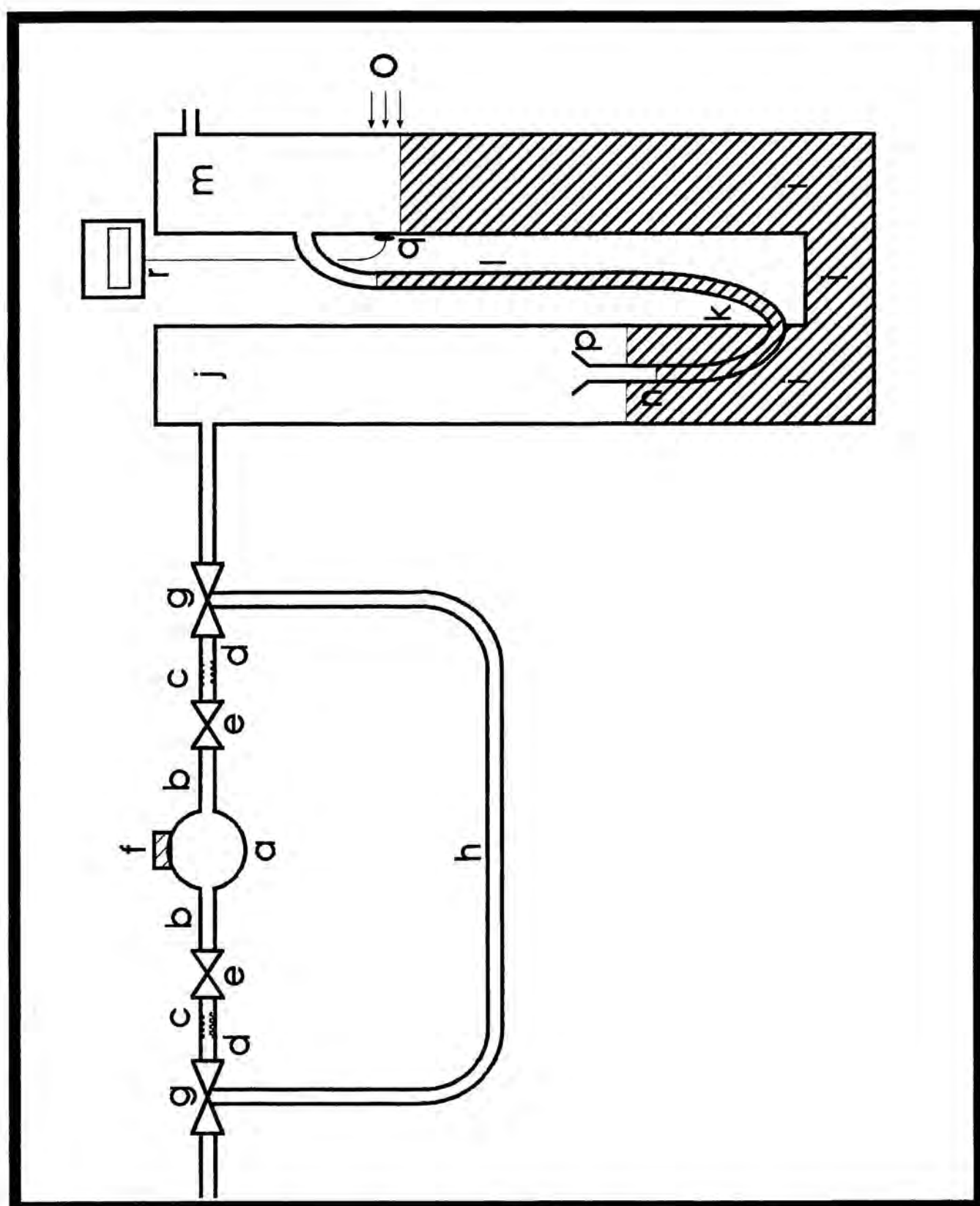


Figura 4.4. Sistema emprat en la mesura i presa de mostra de biogàs.

vas (m) per sota del de la cèl·lula fotoelèctrica; i aquesta, que torna a excitar-se per la llum del tub fluorescent (o), envia un nou senyal al comptador, el qual torna a enregistrar mig impuls més. Així, entre dues situacions d'equilibri consecutives; és a dir, un cicle, la cèl·lula envia dos senyals i el comptador (r) enregistra un únic impuls.

Aquest sistema permet una mesura senzilla i contínua de la quantitat, o cabal, de biogàs produït; ja que multiplicant el nombre d'impulsos enregistrat, pel volum desplaçat en un d'ells, s'obté la quantitat total de biogàs produït en el temps que emmarqui aquest nombre d'impulsos.

Òbviament, caldrà calibrar cada mesurador per a conèixer la quantitat de biogàs desplaçada en cada cicle. Aquest calibratge es realitza tenint en compte tot el sistema experimental, ja que el volum de cada cicle depèn també del volum mort del digestor i les conduccions intermèdies. Per a calibrar cada mesurador, s'omplen els digestors amb aigua fins al nivell habitual de treball. A continuació, es connecta el sistema de mesura de biogàs, en la mateixa disposició en que estarà quan es produeixi la digestió. Finalment, amb l'ajut de xeringes de precisió (MILLIPORE) de 50 i 5 ml, s'injecten volums d'aire coneguts al digestor del qual es desitgi calibrar el mesurador. El volum injectat necessari per a produir exactament 5 impulsos dividit de 5, proporcionarà el volum de gas desplaçat pel mesurador en un cicle.

Cal tenir en compte que aquest calibratge només serà vàlid per a la quantitat de solució de NET que s'hagi introduït, amb una certa tolerància per a volums de solució lleugerament superiors. Per això, caldrà controlar el seu nivell (canviant per l'evaporació i la condensació), la qual cosa es realitza mesurant periòdicament l'alçada màxima o mínima en un dels vasos comunicants.

L'unitat mínima de mesura d'aquests mesuradors emprats, oscil·la al voltant dels 50 ml.

4.3. PROCÉS D'HIDRÒLISI AÏLLAT.

En aquest cas, també es disposa de quatre hidrolitzadors, cadascun dels quals comprèn els subsistemes que es detallaran en seccions successives. En aquest cas no s'ha acoblat cap metanitzador en la sortida del lixivitat.

4.3.1. Sistema hidrolitzador.

Els metanitzadors comentats en la secció 4.2.1.2 s'han emprat com hidrolitzadors en aquest estudi (veure Figura 4.5). Per això, no s'entra en més detalls del disseny d'aquests digestors.

Ara, mentre que la boca (b) s'empra com a sortida del biogàs ocasionalment format, la boca (a) s'empra per a alimentar la solució corresponent mitjançant un embut de decantació (c) convenientment adaptat.

La sortida (d) permet recollir mostra del lixiviat i buidar el digestor.

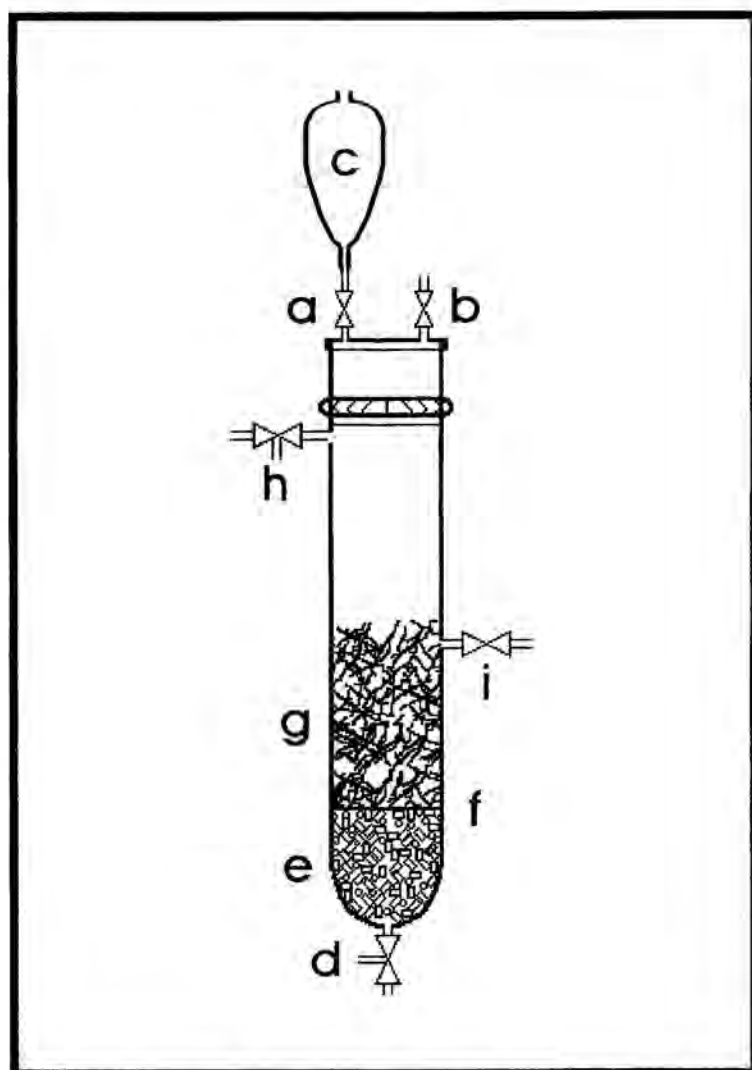


Figura 4.5. Esquema dels hidrolitzadors emprats.

En la base de l'hidrolitzador s'ha col·locat una alçada de 7 cm d'anells Raschig de 5 mm (e) per tal de retenir les partícules sòlides a l'interior del digestor i assegurar la correcta percolació del lixiviat. Damunt d'aquesta base d'anells Raschig hi descansa una reixa plàstica (f) idèntica a la descrita a la secció 4.2.1.1, però de menors dimensions. Aquesta reixa suporta el residu a digerir (g) i facilita l'operació d'extracció d'aquest. Les boques (h) i (i) romanen tancades al llarg de tot aquest treball experimental.

4.3.2. Sistema de recirculació del lixiviat.

Donat que la recirculació del lixiviat, en aquest sistema, es desitja realitzar en forma diària, aquesta s'efectua manualment. Així, diàriament es buida l'hidrolitzador i es torna a omplir.

4.3.3. Sistema calefactor.

El sistema de calefacció emprat en aquest cas, és el mateix que ja s'ha descrit en la secció 4.2.3. La temperatura de treball també ha estat de 35 °C.

4.3.4. Sistema de recollida i mesura del biogàs.

Per bé que no s'espera una producció apreciable de biogàs en aquest sistema d'hidròlisi; també s'ha instal·lat un sistema de presa de mostra i mesura d'aquest. El sistema és el ja descrit en la secció 4.2.4 i que s'esquematitza en la Figura 4.4. Com el volum mort (no ocupat pel rebliment ni pel residu a digerir) es diferent al cas anterior, s'han tornat a calibrar aquests sistemes.

4.4. PROCÉS EN DUES FASES A ESCALA DE PLANTA PILOT.

A continuació es detallen els subsistemes que formen part de la planta pilot en dues fases, dissenyada per a realitzar aquest treball experimental a partir del procés en dues fases a escala de laboratori.

4.4.1. Sistema digestor.

El sistema digestor d'aquesta planta pilot consta d'un hidrolitzador, que opera en flux descendent, d'un dipòsit intermig, de barreja perfecta, i d'un metanitzador, que opera en flux ascendent. Aquests sistemes es descriuen en les següents seccions.

4.4.1.1. Hidrolitzador.

L'hidrolitzador és un digestor construït en políester ATLAC 382/05 REXPO-300 armat amb fibra de vidre, segons el plànol adjunt de la Figura 4.6. Aquest digestor, que té 1.785 m³ de volum útil, i que es suporta amb quatre peus metàl·lics, ha estat calorifugat *in situ* amb un gruix de 40 mm de fibra de vidre i a continuació s'ha recobert amb planxa d'alumini de 0.5 mm de gruix.

El digestor tanca per la part superior amb una brida collada que incorpora una junta de silicona per a evitar fuites. D'aquesta brida (veure part inferior de la Figura 4.6) surten tres tubuladures preparades per a ésser embridades. La tubuladura DN-20 central (1), per la qual entrarà l'efluent recirculat del metanitzador, es prolonga cap a l'interior del digestor per a suportar un distribuïdor de líquid. Una de les dues tubuladures DN-15 (2 i 3) s'empra com a sortida de biogàs, mentre que la tercera s'empra com a entrada addicional d'aigua o qualsevol altre fluid que fos necessari.

Per a facilitar la sortida del líquid de lixiviat, la base de l'hidrolitzador té forma de con invertit, del vèrtex del qual surt

una tubuladura DN-20 (4) emprada per a recircular el lixiviat. Del lateral d'aquesta part cònica surt una tubuladura DN-20 (6) per a prendre les mostres oportunes, per a la purga del digestor i per a la seva neteja. També surt una tubuladura DN-15 (5) per a la possible entrada d'aire calent que permeti iniciar una digestió aeròbica, la qual accelerarà la posterior digestió anaeròbica com ja van proposar A. G. Hashimoto i S. A. Robinson (1982).

Just en la unió entre les parts cilíndrica i cònica del digestor s'ha instal·lat una graella d'acer inoxidable AISI 316 de 8 mm de gruix i de 10 mm de llum de malla, damunt la qual hi descansa una base de maó triturat que permetrà l'adequada percolació del lixiviat. Sobre aquesta base de maó s'assentarà el substrat a digerir.

En la part lateral de l'hidrolitzador, s'ha instal·lat tres tubuladures DN-15 (7), equidistants i formant un angle de 30° amb la perpendicular a l'eix del digestor. En aquestes tubuladures s'introdueix una beina d'alumini, plena d'oli, l'interior de la qual ubica una sonda de mesura de temperatura. La part lateral oposada està equipada amb un indicador de nivell (8) per a detectar qualsevol obstrucció en les entrades o sortides del digestor.

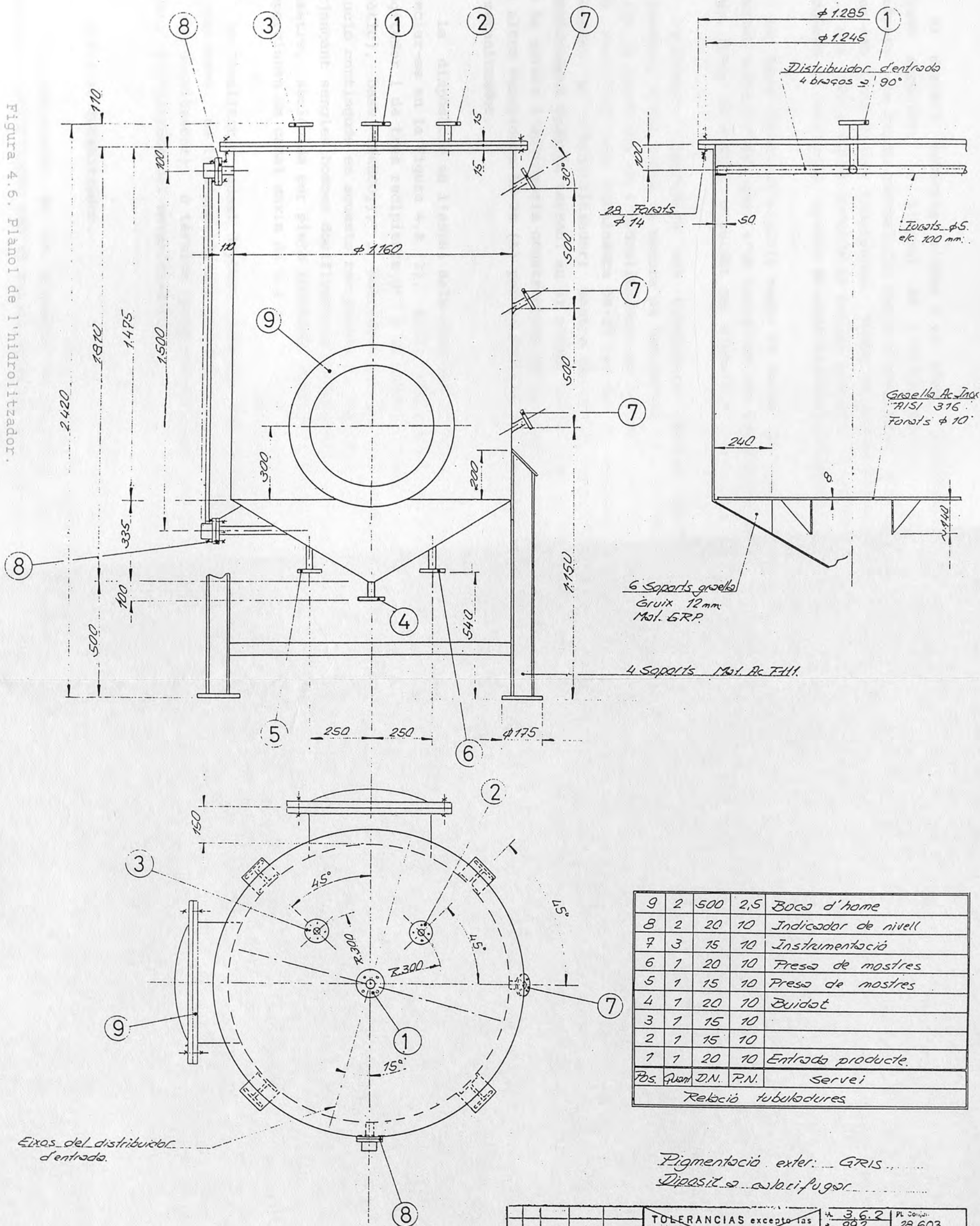
Per a la càrrega i descàrrega del substrat sòlid, s'ha instal·lat dues boques d'home DN-500 (9) en la part lateral del digestor. Ambdues boques s'han distribuït de manera que llurs eixos perpendiculars formin un angle de 90° , per bé que una és situada en la part alta del digestor i l'altra en la part baixa (veure part inferior de la Figura 4.6).

En una visió més àmplia, aquest digestor també s'esquematitza en la Figura 4.8.

4.4.1.2. Dipòsit intermig.

Aquest dipòsit, de 0.215 m^3 de volum útil, ha estat construït i calorifugat amb el mateix material que ho ha estat l'hidrolitzador, segons el plànol adjunt de la Figura 4.7. Aquest dipòsit també es suporta sobre tres peus metàl·lics.

Figura 4.6. Plànol de l'hidrolitzador.



9	2	500	2,5	Boca d'home
8	2	20	10	Indicador de nivell
7	3	15	10	Instrumentació
6	1	20	10	Presca de mostres
5	1	15	10	Presca de mostres
4	1	20	10	Buidat
3	1	15	10	
2	1	15	10	
1	1	20	10	Entrada producte.
Pos. Quan D.N. P.N.				Servei
Relació tubuladures				

Pigmentació exter: GRIS
 Dipositi a calorífugor

TOLERANCIAS excepto las indicadas en el plano según norma DIN 7153		Escala: 3.6.2 PL. Conjun. 28.603	
Grado de Precisión		CEN. CIENCIAS QUÍMICAS	
Máq. ma. Eq. po. DTHSS. 20		Material: Poliest. Alkox 382/05	
Sustituye a:		+ Rexpo 300 + Fibra vidrio	
Sustituido por:		Dibujo n.º: 28.604	
Dibujado: 2000.1			

El dipòsit intermig s'obre i es tanca mitjançant una tapa collada superior, a l'igual de l'hidrolitzador. Aquesta tapa incorpora una brida central (1) per a l'acoblament d'un agitador de pales amb l'eix d'acer inoxidable. També té quatre tubuladures DN-15 (2), una per a donar sortida al biogàs produït, i la resta per a l'addició de nutrients, agents de neutralització/tamponament, etc.

La base d'aquest dipòsit també té forma de con invertit, en l'extrem inferior del qual s'ha instal·lat una tubuladura DN-20 (6) de purga, presa de mostra, o buidat del dipòsit.

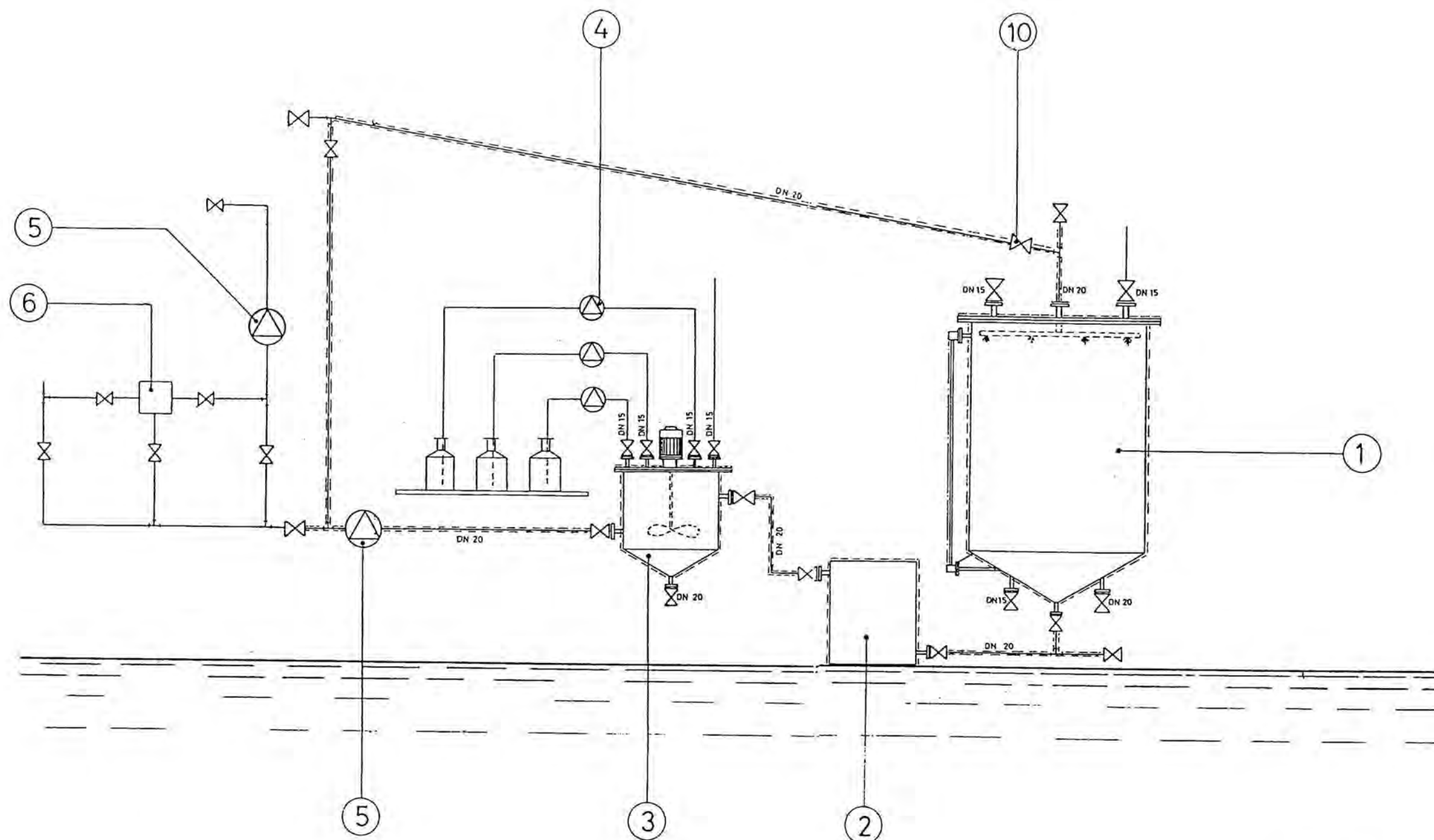
Igualment, incorpora una tubuladura lateral DN-15 per a la inserció d'una sonda de mesura de temperatura (3), d'identica forma a les ja descrites en l'hidrolitzador. En la part lateral superior s'ha instal·lat una tubuladura DN-20 (4) per on entrarà el fluid procedent de l'hidrolitzador; mentre que en la part inferior, i diametralment oposada (erroni en el plànol inicial de la Figura 4.7, que ha servit l'enginyeria constructora de la planta), s'ha emplaçat una altra tubuladura DN-20 (5) per on surtirà el fluid que alimentarà el metanitzador.

La disposició en l'espai dels elements d'aquest dipòsit poden apreciar-se en la Figura 4.8 (3). Així, pot veure's la presència de l'agitador i de tres recipients d'1 l de capacitat que contenen àcid (acètic), base (NaHCO_3), i nutrients per si cal afegir-los. La solució continguda en aquests recipients és impulsada cap al dipòsit mitjançant sengles bombes dosificadores de membrana (4), de 42 mm de diàmetre, accionada per pistó (DOSAPRO EURO-30, 220 V/50 Hz), que proporcionen un cabal màxim de 2.4 l).

La finalitat d'aquest dipòsit intermig, que opera sense cap mena de rebliment, és la d'amortir els possibles xocs d'àcid (provinents de l'hidrolitzador), o tèrmics (proporcionats pel bescanviador de calor), a l'entrada del metanitzador.

4.4.1.3. Metanitzador.

El metanitzador és un digestor de 0.670 m^3 de capacitat, construït i calorifugat amb el mateix material que els dos anteriors,



----- Equip/Instal·lació refrigerant.

10		Vàlvules de bola	PVC
6	1	Control Ph.	
5	2	Bombes dosificadores (peristòliques)	
4	3	Bombes dosificadores (pistó)	
3	1	Dipòsit estabilitzador, cap 200l	Al·luc 382 GRP-Respo 300
2	1	Bescanviador de calor	Ac. Inox.
1	1	Reactor, capacitat: 2 m ³	Al·luc 382 GRP-Respo 300
Pos.	Quan	Denominació	Materials
Relació de components			

TOLERANCIAS excepte las Indicadas en el plano según norma DIN 7168 Grado de Precisión _____				M. 6.0 P. 992	
				Cliente: FCTAT. Ciencias Químicas Máquina/Equipo	
Dibuja 37.1 Verificó 86	Escala: 1:0	Descripción: Instal·lació producció de biogàs.			
Casals Cordona Ind. S.A. MANIPOLA Manutenció Reservados todos los derechos		Material: Prestado por: Módulo N.º 28.603			

segons el plànol de la Figura 4.9. A diferència dels anteriors, però, el metanitzador ha estat fixat a la paret amb dues brides metàl·liques.

Per a facilitar la seva construcció i neteja, aquest digestor tanca amb dues brides collades del mateix material que el digestor; una en la part superior (3), i l'altra en l'inferior (2). Ambdues brides incorporen la corresponent junta de silicona per a evitar fuites dels fluids. De la tapa superior (3) surten tres tubuladures DN-15 (1) preparades per a ésser embridades; de les quals, la tubuladura central s'emptra per a donar sortida al biogàs produït, i la resta romanen tancades al llarg de tota la fase experimental.

La tapa inferior (2) incorpora una tubuladura DN-20 (10), per on entrarà el lixiviat procedent de l'hidrolitzador i el líquid recirculat del propi metanitzador. Aquesta tubuladura es prolonga 10 cm cap a l'interior del digestor per a emplaçar un distribuïdor circular de fluid (9) que reparteixi l'entrada del lixiviat per tota la secció del digestor i eviti la formació de camins preferencials.

L'efluent d'aquest digestor surt per la seva part superior, per a ésser recirculat a l'hidrolitzador, mitjançant la tubuladura (4). El quart superior d'aquest digestor, més ample, és ple de fragments d'esponja de poliuretà (10 x 10 x 10 mm), els quals formen el filtre del digestor. Aquesta esponja, a la que prèviament s'ha adherit metanògens, es sosté damunt d'una reixa plàstica de 5 mm de llum de malla (5) subjectada a un aro metàl·lic de 65.0 cm de diàmetre, el qual descansa sobre la part entrant del digestor. Aquesta esponja de poliuretà és la mateixa que s'ha descrit en la secció 4.2.1.2.

Al lateral de la zona més estreta (inferior) del metanitzador s'han assentat tres tubuladures DN-15 (6), equidistants entre si, per a adaptar-hi sengles sondes de mesura de temperatura, a l'igual de les dels anteriors digestors. En aquesta mateixa zona, però al costat diametralment oposat, s'han instal·lat quatre tubuladures equidistants. D'aquestes, la tubuladura superior (7) s'ha emprat per a fer sortir el líquid que es recircularà a la part inferior del propi metanitzador, mantenint aquesta zona del digestor en contínua agitació i afavorint la formació de fangs granulars per a aconseguir un digestor UASBF. Les altres tres tubuladures (8) s'empren per a

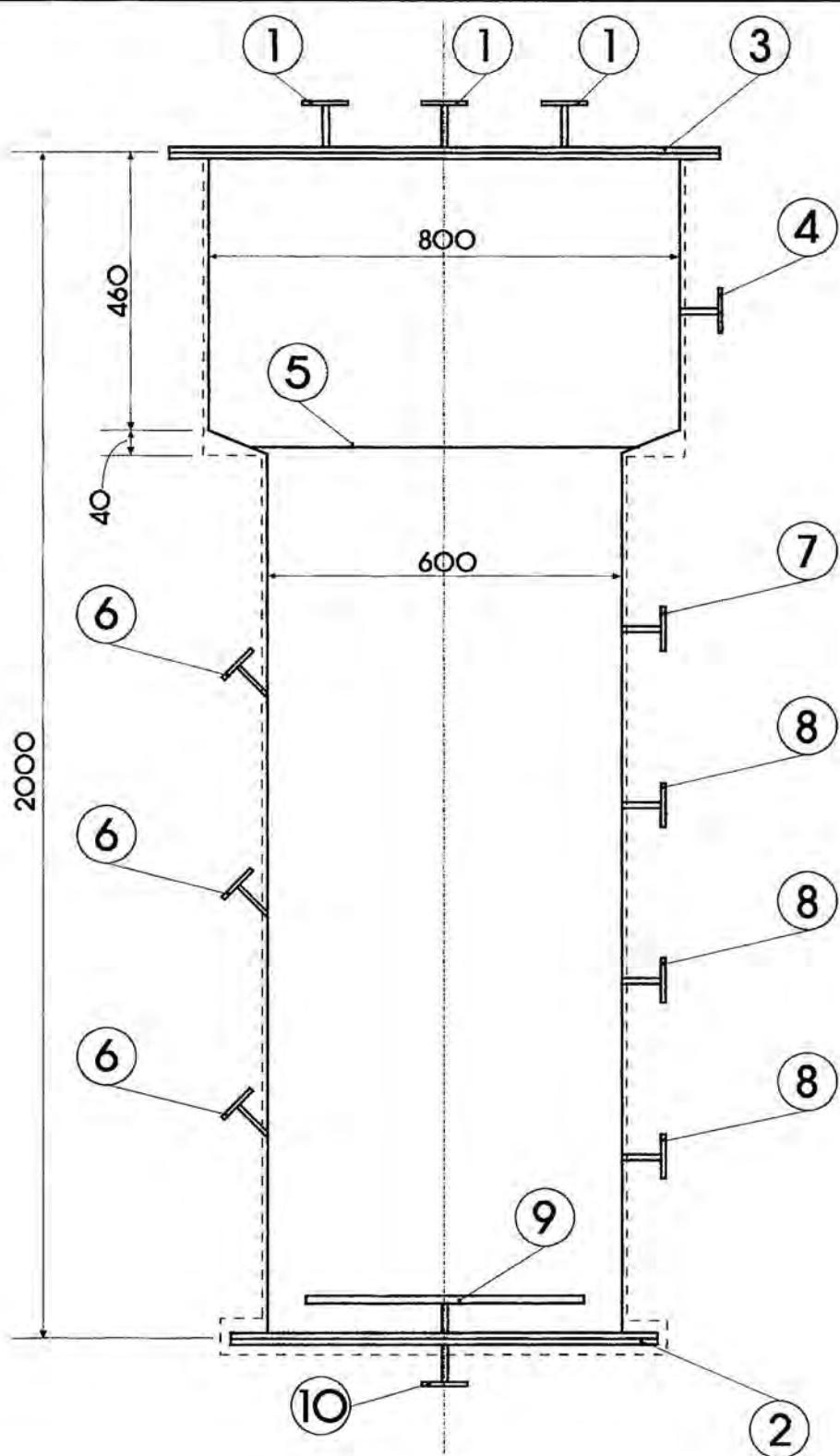


Figura 4.9. Plànol del metanitzador.

prendre mostres de l'interior del digestor.

4.4.2. Sistema de recirculació del lixiviat.

Com pot veure's en la Figura 4.8, l'aigua continguda en l'hidrolitzador (1) arrossega la matèria solubilitzada del substrat i surt per la part inferior d'aquest digestor. Aquest líquid lixiviat passa pel bescanviador de calor (2) per tal d'assolir la temperatura de treball (35 °C), i s'envia al dipòsit intermig (3), on s'homogeneïtzarà. A continuació, el líquid és impulsat cap al metanitzador mitjançant una bomba peristàltica (5). Val a dir que les primeres 24 h d'operació, després de carregar l'hidrolitzador, aquest líquid no s'envia al metanitzador, sinó a l'hidrolitzador altra vegada, per tal d'augmentar la temperatura del líquid més ràpidament i evitar que baixi la temperatura del metanitzador. En aquest mateix període de temps, i sempre que s'ha cregut convenient, el líquid de lixiviat s'ha fet circular per un "bypass" (no dibuixat al diagrama original de la Figura 4.8), que permet evitar el dipòsit intermig.

La bomba de recirculació del lixiviat (5) ha estat duplicada per si en algun moment no operés en òptimes condicions. Ambdues són bombes peristàltiques DELASCO PMA8, trifàsiques, que funcionen a 380 V i 50 Hz, i llur cabal és regulable fins a 120 l/h. Aquesta bomba impulsa el líquid cap al metanitzador, on entra per la seva part inferior a través d'un distribuïdor circular, els orificis de sortida del qual tenen 5.0 mm de diàmetre. Però abans d'entrar al metanitzador, el lixiviat pot desviar-se a un sistema de mesura de pH (6), mitjançant l'adequada manipulació de les vàlvules instal·lades per a tal fi.

Dins del metanitzador, el líquid flueix en forma ascendent, i part d'aquest es recircula a la base del digestor mitjançant un corrent en el que, si es desitja, pot mesurar-se el pH. La recirculació es realitza mitjançant una bomba peristàltica IMPO P-25, trifàsica, que funciona a 220/380 V i 50 Hz, de cabal regulable fins a un màxim de 1400 rpm. Aquesta bomba també ha estat duplicada en la instal·lació.

L'efluent del metanitzador es recircula a la part alta de l'hidrolitzador, on disposa d'un distribuïdor de líquid format per quatre braços en creu. En aquest distribuïdor s'han perforat orificis de 5.0 mm de diàmetre separats entre ells en 10.0 cm.

Tot el circuit de recirculació ha estat convenientment calorigufat per tal d'evitar pèrdues de calor en impulsar el fluid d'un digestor a un altre. Les vàlvules emprades en aquest circuit han estat vàlvules de bola de PVC DN-20 (3/4"), d'unió encolable.

4.4.2.1. Sistema de mesura del pH.

Aquest sistema, que opera en continu, està format per una sonda d'immersió per a la mesura del pH, de pont salí senzill, del tipus T-17 SF 2121 A 21, comercialitzada per Fischer & Porter. La sonda, que disposa d'un sensor per a la compensació automàtica de temperatura i incorpora un preamplificador, envia un senyal a un transmissor del tipus T-17 PH 2112 B 2, comercialitzat també per Fischer & Porter. El transmissor, que funciona a 220 V i 50 Hz, opera en perfectes condicions en el rang de pH 2 - 12, i disposa d'un indicador digital on es pot llegir el valor del pH de la solució en la qual és submergida la sonda.

La mesura del pH s'ha realitzat en un petit dipòsit de 5 l de capacitat, el plànol del qual pot veure's en la Figura 4.10. Aquest dipòsit, construït en el mateix material que els digestors i collat a la paret amb una brida metàl·lica, tanca per la part superior amb una platina collada (1) del mateix material. En aquesta platina s'ha ajustat, de forma completament estanca, la sonda de pH (2), que s'introdueix en el recipient. Al fons del dipòsit s'ha instal·lat una tubuladura DN-20 (3) per a la purga i presa de mostra. El dipòsit també disposa de 4 tubuladures laterals DN-20 (4) per on entrarà i sortirà el lixiviats de l'hidrolitzador o el corrent recirculat del metanitzador.

Abans de l'operació definitiva d'aquest sistema, s'ha calibrat introduint en el dipòsit solucions estàndard de pH 4 (ftalat), 7 (fosfat), i 9 (borat).

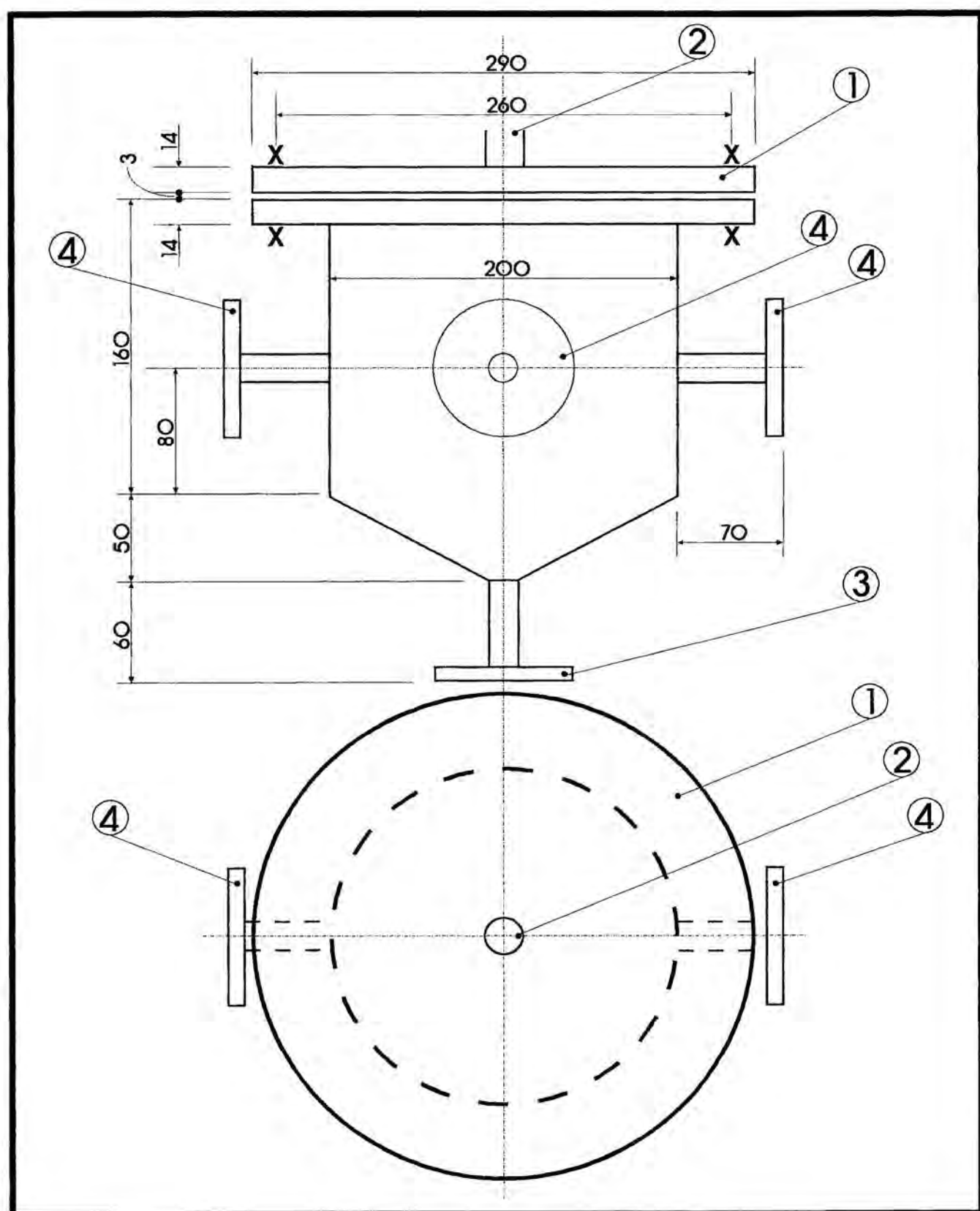


Figura 4.10. Plànol del dipòsit per a la mesura del pH.

4.4.2.2. Sistema calefactor. Control i mesura de la temperatura.

Donades les dimensions de la planta, la calefacció s'ha realitzat mitjançant un bescanviador de calor extern, que facilita el control de les condicions de flux i té un manteniment més senzill. Val a dir que el calorifugat dels digestors i de les canonades col·labora en el manteniment de la temperatura de treball.

El bescanviador emprat, de doble tub, és construït en acer inoxidable i proporciona una àrea d'intercanvi de $4 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2$. Pel tub interior circula el lixiviat procedent de l'hidrolitzador, mentre que per l'exterior hi circula aigua calenta.

Un escalfador elèctric CORBERO CE-50, de temperatura regulable, que funciona a 220 V i 50 Hz, proporciona al bescanviador l'aigua calenta necessària per a l'intercanvi de calor. Aquesta aigua circula de l'escalfador al bescanviador i viceversa, en un circuit tancat construït en tub de coure de 1/2", mercès a una bomba de recirculació GRUNDFOS UP 15-15Nx25, que també funciona a 220 V i 50 Hz.

En l'operació normal de la planta, l'aigua de calefacció s'ha mantingut al voltant dels 50 °C per a no afectar gaire als microorganismes que circulen pel bescanviador. En aquestes condicions, el lixiviat surt del bescanviador aproximadament a 39 °C. El primer dia, després de la càrrega de l'hidrolitzador, per tal d'augmentar la temperatura del líquid, l'aigua de calefacció s'ha mantingut propera als 70 °C. En aquest cas, el lixiviat que es recircula a l'hidrolitzador surt del bescanviador a uns 45 °C.

La part elèctrica de la planta s'ha centralitzat en un quadre elèctric, des d'on s'activen les bombes, el sistema de mesura de gas, la sonda de pH, i també les sondes de temperatura. Aquestes sondes disposen, en el quadre elèctric, de dos indicadors digitals. En un d'ells poden llegir-se, alternativament, les tres sondes de l'hidrolitzador, mitjançant un commutador manual. L'altre indicador permet llegir la resta de temperatures, gràcies a un altre commutador manual. El control de la temperatura del líquid s'efectua automàticament a través d'aquest darrer indicador, el qual permet ajustar un "set-point" a la temperatura de treball desitjada. La sonda que controla la temperatura del procés, en qualsevol moment, és

aquella que s'ha activat per medi del commutador. Aquest control es realitza de manera que quan la lectura de la sonda activa és menor que el valor assenyalat en el "set-point", es connecta la bomba de recirculació del sistema de calefacció, la qual es desconnecta en el moment en que coincideixen ambdós valors.

Per al control del primer dia de digestió, mentre s'escalfa l'aigua de l'hidrolitzador, s'ha emprat la sonda del tanc intermig. Posteriorment, quan es recircula el fluid al metanitzador, s'ha emprat la sonda inferior d'aquest darrer digestor.

4.4.3. Sistema de recollida i mesura del biogàs.

Inicialment, s'han instal·lat tres sistemes de recollida i mesura de biogàs com els descrits en la secció 4.2.4; si bé en aquest cas la seva unitat mínima de mesura oscil·la al voltant d'1.5 l. Aquest augment de volum s'ha aconseguit amb un diàmetre intern dels vasos comunicants de 8.0 cm, una alçada de 40.0 cm, i augmentant la longitud de la branca (1) del tub en forma d'U de la Figura 4.4. També cal tenir en compte, l'avantatge que, en aquest cas, representa el fet que els digestors tinguin un volum mort molt superior al del procés realitzat a escala de laboratori. Aquests tres mesuradors avaluen el biogàs produït en l'hidrolitzador, dipòsit intermig, i metanitzador, respectivament. Més tard, es comprovà que les pressions d'aquests dos darrers estaven mútuament relacionades, i s'optà per unir llurs canonades de sortida de biogàs i fer-les passar per un sol mesurador. En aquestes condicions, es considera que el volum del metanitzador és la suma del d'ambdós digestors; és a dir, 0.885 m^3

A l'igual del cas a escala de laboratori, s'ha muntat una bateria de tres mesuradors, mantenint-se el tercer de recanvi. També s'ha emprat un únic tub fluorescent de 40 w. Així mateix, aquests mesuradors s'han calibrat, cadascun amb el seu sistema experimental aïllat, d'igual forma que en el procés a escala de laboratori.

Els balons i el procediment de presa de mostra del biogàs són exactament els mateixos que s'han descrit en la secció 4.2.4.

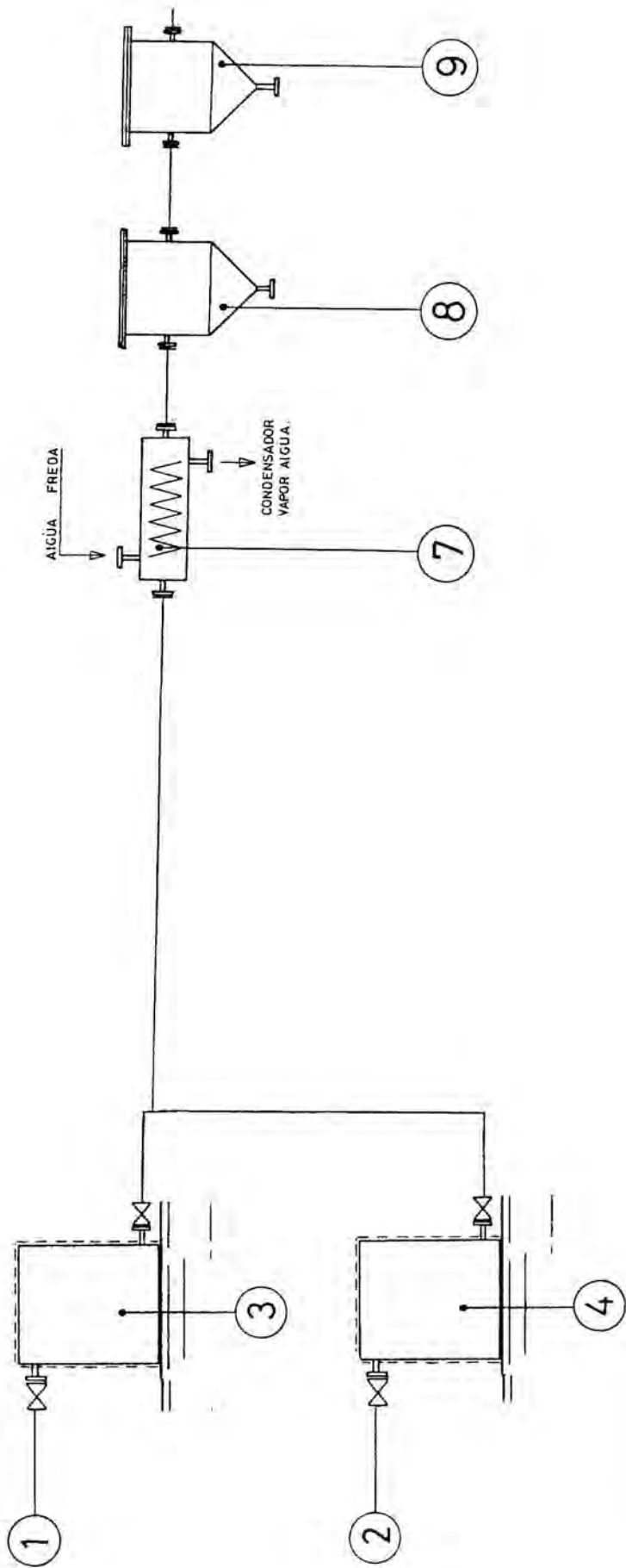
Tota la canonada emprada en el circuit de biogàs ha estat construïda en tub rígid de PVC de 1/2", i les vàlvules emprades han estat vàlvules de bola de PVC DN-15.

Una vegada s'ha mesurat el biogàs, s'han ajuntat ambdós corrents de sortida i s'ha enviat el corrent total a l'atmosfera (veure Figura 4.11). Abans d'evacuar el biogàs, però, s'ha depurat mitjançant un condensador d'aigua (7), un filtre de sorra (8), i un filtre de carbó actiu (9). Ambdós filtres tenen una capacitat de 5 l i estan construïts en PVC transparent segons el plànol adjunt de la Figura 4.12. Aquests filtres disposen d'una malla d'acer inoxidable de 2 mm de llum de malla per a suportar el component actiu interior.

El condensador d'aigua (7), d'acer inoxidable, és una camisa refrigerant d'aigua freda, que permet refredar el biogàs i eliminar-hi bona part del vapor d'aigua que conté.

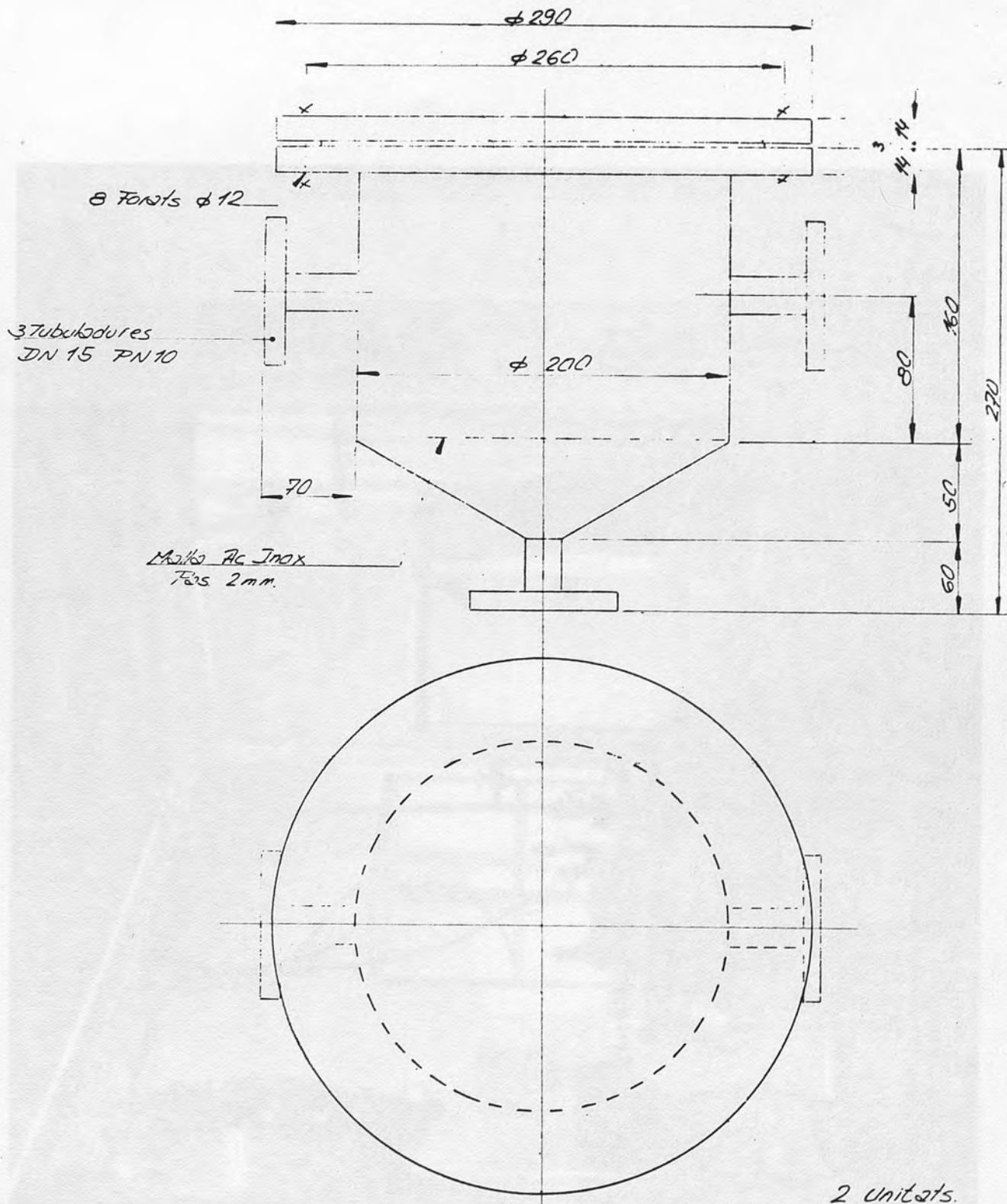
Tot i que s'ha comprovat la manca de fuites en el sistema; donat que es treballa en un local tancat, s'ha adoptat mesures de seguretat per tal d'evitar l'acumulació de CH_4 en el cas de produir-se aquest fenomen. En primer lloc, es va instal·lar un extractor domèstic en el local; però, donades les seves dimensions, es va pensar que aquest extractor seria insuficient en el cas d'una fuga considerable. És per això, que, posteriorment, es va instal·lar un ventilador de gran potència que envia aire a la part superior de l'hidrolitzador i del metanitzador, mitjançant sengles canonades. Aquest aire és recollit, tot aprofitant l'efecte Venturi que faciliten dues canonades més estretes, per dos extractors que l'envien a l'exterior del local.

En la Figura 4.13 pot veure's una fotografia de la planta pilot que s'acaba de descriure.



Pos.	Quan.	Denominació	Materials
9	1	Filtre per a gas (carbó actiu)	PVC transp
8	1	Filtre per a gas (sòlids)	PVC transp.
7	1	Comiso refrigeració	Alc Inox
4		Mesurador gas	
3	1	Mesurador gas	
2	1	Reactor, capacitat: 0.5 m³	
1	1	Reactor, capacitat: 2 m³	
Relació de components			

TOLERANCIES EXCEDES-LES Indicades en el plano según Norma DIN 7168		M. E. O.		M. Compta	
		P. 992			
		Chema		FCTAT. Ciències Químiques	
		Màquina		Màquina	
		Dibuix		Escala	
		Verificat		0	
		Comissió		producció	
		de		biogàs.	
		28.603			



				TOLERANCIAS excepte les indicades en el plànol segons norma DIN 7168		3-2 28.603										
				Grau de Precisió		FCTAT CIENCIES QUÍMIQUE										
						DTSVV-0.05										
<table border="1"> <tr> <td>Dibuix</td> <td>3-2</td> <td>Escala</td> <td>1:2</td> <td>C</td> </tr> <tr> <td>Verificat</td> <td>36</td> <td colspan="3"></td> </tr> </table>				Dibuix	3-2	Escala	1:2	C	Verificat	36				PVC transparent		
Dibuix	3-2	Escala	1:2	C												
Verificat	36															
				Filtres de gas Capacitat 5 l.		28.606										

Figura 4.12. Plànol dels filtres de biogàs.

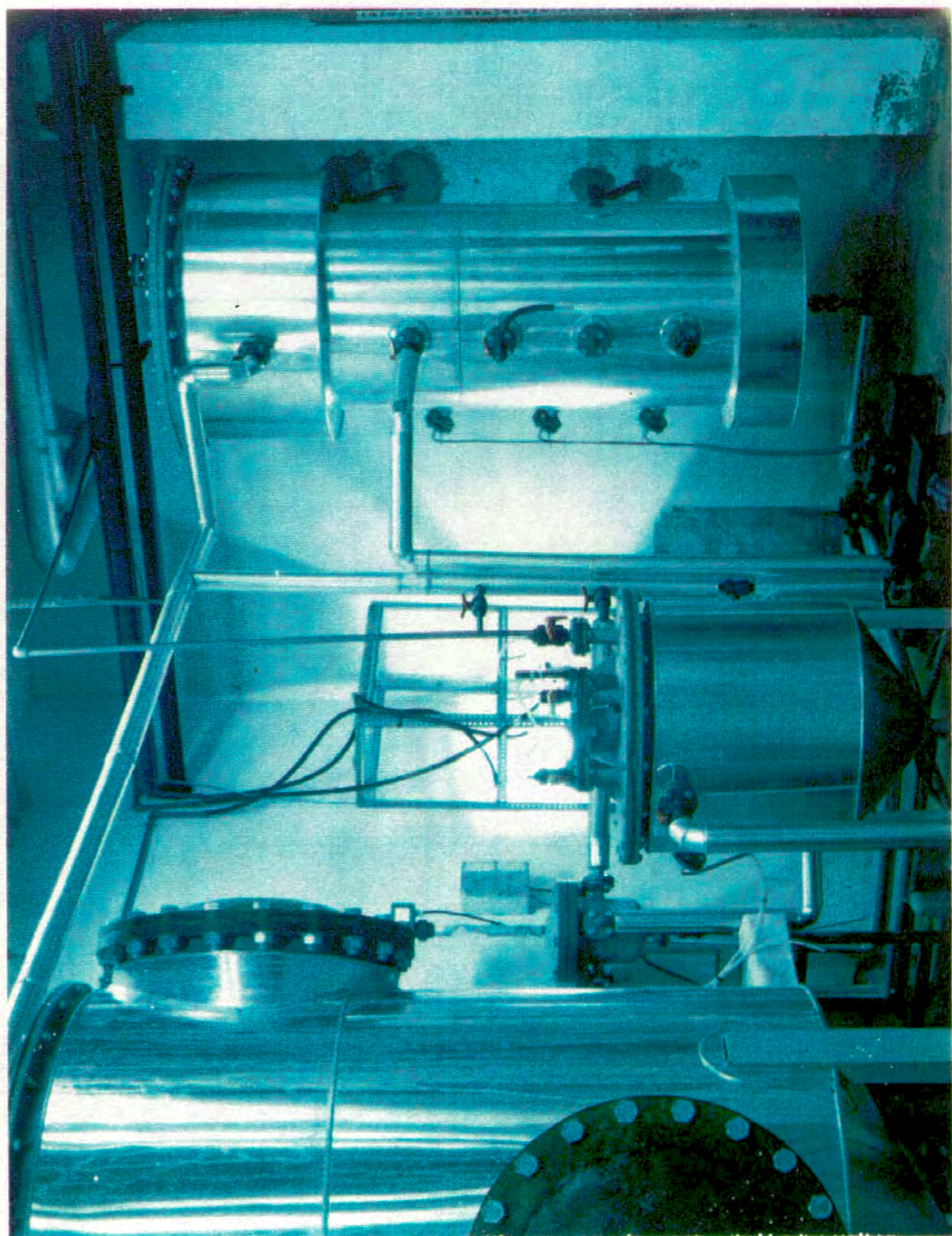


Figura 4.13. Fotografía de la planta pilot emprada.